

## THESIS / THÈSE

### DOCTEUR EN SCIENCES

**Elaboration de revêtements à base de tantale et de nanotubes de carbone sur titane et Nitinol  
vers de nouvelles plateformes pour biomatériaux osseux**

Maho, Anthony

*Award date:*  
2014

*Awarding institution:*  
Université de Namur

[Link to publication](#)

#### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



## "Elaboration de revêtements à base de tantale et de nanotubes de carbone sur titane et Nitinol : vers de nouvelles plateformes pour biomatériaux osseux"

MAHO, Anthony

### Abstract

Every year, several million people worldwide must appeal to orthopedic surgery to repair osseous defects due to diseases or traumatic events. Corresponding medical needs are in constant evolution, as well for implant durability (depending of patient's age, morphology...) as for therapeutic efficiency (reduction of immune risks – allergies, carcinogenic effects...). Scientific research related to the design and optimization of platform (bio)materials for bone substitutes takes thus on crucial importance. In this context, the present work specifically focus on the reinforcement of surface properties of metallic platforms based on titanium and Nitinol (nickel-titanium alloy), whose biochemical and mechanical characteristics (biocompatibility, corrosion resistance, density, strength, shape memory effect and superelasticity for Nitinol) are particularly interesting for further uses in orthopedic medicine. Different approaches are considered to this end in order to consolidate the barri...

Document type : *Thèse (Dissertation)*

### Référence bibliographique

MAHO, Anthony. *Elaboration de revêtements à base de tantale et de nanotubes de carbone sur titane et Nitinol : vers de nouvelles plateformes pour biomatériaux osseux*. Prom. : Mekhalif, Zineb



**UNIVERSITÉ DE NAMUR**

FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

**Elaboration de revêtements à base de tantale et de nanotubes de carbone sur  
titane et Nitinol : vers de nouvelles plateformes pour biomatériaux osseux**

Thèse présentée par  
**Anthony Maho,**  
en vue de l'obtention du grade  
de Docteur en Sciences

Composition du Jury :

Prof. Joseph Delhalle ; Université de Namur (Président du Jury)  
Prof. Zineb Mekhalif ; Université de Namur (Promoteur, Secrétaire)  
Prof. Rudi Cloots ; Université de Liège  
Prof. Benjamin Elias ; Université Catholique de Louvain  
Dr. Frédéric Kanoufi ; Université Paris Diderot-Paris 7

Novembre 2014





## **Elaboration de revêtements à base de tantale et de nanotubes de carbone sur titane et Nitinol : vers de nouvelles plateformes pour biomatériaux osseux**

*Par Anthony Maho*

### **Résumé**

Chaque année, plusieurs millions de personnes à travers le monde doivent recourir à la pose d'un implant orthopédique afin de remédier à un défaut osseux causé par une maladie ou un événement traumatique. Les besoins médicaux en la matière sont donc en constante évolution, tant sur le plan de la durabilité (en fonction du profil du patient – âge, morphologie, ...) que de l'efficacité thérapeutique (diminution des risques de rejet immunitaire – allergies, effets cancérogènes, ...). La recherche scientifique liée à la conception et à l'optimisation de (bio)matériaux plateformes pour substituts osseux revêt dès lors une importance cruciale.

Dans ce contexte, le présent travail considère spécifiquement le renforcement des propriétés de surface de plateformes métalliques à base de titane et de Nitinol (alliage nickel-titane), dont les caractéristiques biochimiques et mécaniques (biocompatibilité, résistance à la corrosion, densité, solidité, mémoire de forme et superélasticité pour le Nitinol) sont particulièrement intéressantes pour une exploitation ultérieure en médecine orthopédique. Différentes approches sont envisagées à cette fin pour consolider l'effet barrière à l'interface matériau-hôte et en vue d'améliorer le caractère bioactif afin d'induire et de guider la repousse osseuse après implantation : on aura ainsi recours aux dépôts sol-gel et électrochimiques de minces revêtements d'oxyde de tantale, à l'auto-assemblage moléculaire d'acides organophosphoniques multifonctionnels, et à l'incorporation de nanotubes de carbone chimiquement modifiés.

L'objectif de cette étude vise à comprendre de manière approfondie les phénomènes sous-tendant les différents protocoles de modification de surface ainsi qu'à mettre en évidence leurs conséquences en termes de composition, de morphologie, de protection et de fonctionnalité des films générés. Ceci sera réalisé par le biais de caractérisations à la fois spectroscopiques (XPS, EDX), microscopiques (MEB, MET, AFM) et électrochimiques (CV, courbes de polarisation, SECM).

## **Elaboration of tantalum and carbon nanotubes-based coatings on titanium and Nitinol: towards new platforms for osseous biomaterials**

*By Anthony Maho*

### **Abstract**

Every year, several million people worldwide must appeal to orthopedic surgery to repair osseous defects due to diseases or traumatic events. Corresponding medical needs are in constant evolution, as well for implant durability (depending of patient's age, morphology...) as for therapeutic efficiency (reduction of immune risks – allergies, carcinogenic effects...). Scientific research related to the design and optimization of platform (bio)materials for bone substitutes takes thus on crucial importance.

In this context, the present work specifically focus on the reinforcement of surface properties of metallic platforms based on titanium and Nitinol (nickel-titanium alloy), whose biochemical and mechanical characteristics (biocompatibility, corrosion resistance, density, strength, shape memory effect and superelasticity for Nitinol) are particularly interesting for further uses in orthopedic medicine. Different approaches are considered to this end in order to consolidate the barrier effect at the material-host interface and to improve the bioactive capacities for inducing and guiding the osseous (re)growth after implantation: sol-gel and electrochemical deposition of thin tantalum oxide coatings, molecular self-assembly of multifunctional organophosphonic acids, and incorporation of chemically-modified carbon nanotubes.

The main goal of this study aims at the in-depth investigation of the phenomena underlying the exploited surface treatments. It also intends to highlight their direct consequences in terms of films composition and morphology, as well as their protective and functional abilities. This will be undertaken through spectroscopic (XPS, EDX), microscopic (SEM, TEM, AFM) and electrochemical (CV, LSV, SECM) characterizations.

PhD Thesis in Chemical Sciences  
November 2014  
Laboratory of Chemistry and Electrochemistry of Surfaces  
Supervisor: Prof. Zineb Mekhalif



## Remerciements

*Quatre années de doctorat, neuf années d'études en terre namuroise, et tellement de découvertes, de rencontres et de souvenirs qui défilent en cet instant ... Les quelques lignes qui suivent sont l'occasion pour moi de saluer et de remercier l'ensemble des personnes m'ayant directement ou indirectement permis de mener à bien cette thèse.*

*Je souhaite en premier lieu exprimer toute ma gratitude et toute ma reconnaissance à ma promotrice, le professeur Zineb Mekhalif, ainsi qu'au professeur Joseph Delhalle. Au cours de ces cinq ans passés au laboratoire CES, leur enthousiasme, leur disponibilité et leur générosité, à la fois sur les plans scientifique et relationnel, m'ont permis de progresser et de m'épanouir jour après jour en tant que chercheur mais aussi en tant qu'être humain. Merci également pour leurs remarques et corrections lors de la relecture de ce manuscrit.*

*Je tiens à associer les autres membres du jury à ces derniers remerciements : leurs commentaires toujours critiques et pertinents et leur accompagnement tout au long de ce travail ont permis d'en accroître considérablement la rigueur et la profondeur scientifiques.*

*Il me faut aussi rendre hommage aux différents partenaires logistiques, techniques et scientifiques qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. A ce titre, je remercie tout spécialement le FNRS-FRIA pour le financement de ces quatre années de recherches, ainsi que le département de chimie de l'Université de Namur pour le support matériel. Ma considération va également aux personnes extérieures ayant collaboré à cette recherche, notamment les docteurs Catherine Combellas et Frédéric Kanoufi (ESPCI, Paris) pour l'étude SECM, le professeur Rudi Cloots et le docteur Pierre Colson (LCIS-GreenMat, ULg) pour les mesures AFM, le laboratoire LARN pour les analyses DEKTAK, ainsi que le docteur Pierre Louette (ELISE, UNamur) et M. Corry Charlier (Service de Microscopie Electronique, UNamur) pour l'assistance technique lors des analyses XPS et MEB/MET.*

*Que tous ceux qui pensent qu'une thèse relève avant tout du long parcours de combattant empreint d'isolement et de solitude soient ici rassurés : la réputation de toute l'équipe du CES (passée, présente et future) en matière d'entraide, de dynamisme, d'animation et de bonne humeur n'est plus à établir ! Un immense merci et un gros betch à mes mémorables collègues – que dis-je, mes amis – Amory, Bastien, Sébastien, Tania, Bastien Jr., Annelies, Jonathan, Sundar, Jean-François, mais aussi Simon D. (Monsieur Nanotubes), Greg (Monsieur ... tout !) et tous les autres. Salutations également aux camarades du département et de l'Université, en particulier celles et ceux avec qui j'ai partagé de nombreux moments de vie, des plus sérieux aux plus festifs ...*

*« Toto » profite de l'occasion pour remercier tous ses proches pour leur convivialité et leur soutien constant, avec un clin d'œil appuyé aux amis d'Hélécine, de Jodoigne, de Huppaye, de Perwez, de Namur et de Liège. Merci aussi aux membres de ma famille (qu'ils se trouvent dans ce monde ou dans un autre ...) pour toute leur gentillesse et leur affection ces vingt-sept dernières années.*

*J'en termine avec cette merveilleuse phrase de Frédéric Dard que je dédie aux deux êtres les plus chers à mon cœur et sans qui rien de tout ça n'aurait pu avoir lieu : « Si j'avais su que je les aimais tant, je les aurais aimés encore davantage » ...*



# Table des matières

<b>Chapitre I – Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1. Les biomatériaux .....	2
1.2. Les biomatériaux à base de titane et de Nitinol .....	5
1.2.1. Le titane .....	5
1.2.2. Le Nitinol .....	8
1.2.3. Applications du titane et du Nitinol dans le domaine des biomatériaux .....	14
1.3. Modifications de surface du titane et du Nitinol .....	16
1.3.1. Le tantale .....	16
1.3.2. Les monocouches auto-assemblées d'acides phosphoniques .....	17
1.3.3. Les nanotubes de carbones et les matériaux composites.....	21
1.4. La bioactivité osseuse : croissance d'hydroxyapatite et adhésion des cellules osseuses sur biomatériaux .....	25
1.5. Objectifs et contenus de la thèse.....	28
<b>Chapitre II – Dépôt d'oxyde de tantale par sol-gel.....</b>	<b>30</b>
2.1. Principes et état de l'art .....	31
2.2. Dépôt sol-gel d'oxyde de tantale sur titane .....	32
2.3. Dépôt sol-gel composite d'oxyde de tantale et de nanotubes de carbone sur titane .....	34
2.3.1. Nanotubes oxydés (o-MWCNTs) .....	35
2.3.2. Nanotubes modifiés « phosphoniques » (P-MWCNTs) .....	38
2.4. Caractérisations complémentaires des revêtements.....	43
2.5. Synthèse .....	47
<b>Chapitre III – Dépôt d'oxyde de tantale par sol-gel électro-assisté.....</b>	<b>48</b>
3.1. Principes et état de l'art .....	49
3.2. Dépôt sol-gel électro-assisté d'oxyde de tantale sur titane .....	49
3.3. Synthèse .....	54
<b>Chapitre IV – Electrodeposition de tantale en milieu liquide ionique .....</b>	<b>55</b>
4.1. Principes et état de l'art .....	56
4.2. Electrodeposition de tantale sur Nitinol .....	57
4.2.1. Nitinol pré-traité mécaniquement.....	57
4.2.1.1. Etude exploratoire : comportement d'électrodeposition du tantale sur Nitinol.....	58
4.2.1.2. Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol : investigation du paramètre « densité de courant » .....	61

4.2.1.3.	Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol : investigation du paramètre « temps »...	65
4.2.1.4.	Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol : origine de la porosité – rôle des ions fluorures .....	68
4.2.1.5.	Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol (-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h) : caractéristiques de surface .....	73
4.2.2.	Nitinol pré-traité chimiquement.....	77
4.2.2.1.	Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol électropoli .....	77
4.2.2.2.	Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol pré-traité hydrothermiquement.....	80
4.3.	Synthèse .....	85
<b>Chapitre V – Auto-assemblage moléculaire d'acides phosphoniques .....</b>		<b>86</b>
5.1.	Principes et état de l'art .....	87
5.2.	Auto-assemblage moléculaire d'acides monophosphoniques linéaires .....	88
5.2.1.	Caractérisations de surfaces : XPS, angles de contact.....	88
5.2.2.	Caractérisations électrochimiques.....	90
5.2.2.1.	Voltammétrie cyclique (CV) .....	91
5.2.2.2.	Microscopie électrochimique à balayage (SECM) .....	94
5.3.	Auto-assemblage moléculaire d'acides polyphosphoniques.....	99
5.3.1.	Caractérisations de surfaces : XPS, angles de contact.....	99
5.3.2.	Caractérisations électrochimiques.....	101
5.3.3.	Caractérisations de la bioactivité.....	103
5.4.	Synthèse .....	104
<b>Chapitre VI – Co-dépôt électrochimique de nanotubes de carbone et de tantale .....</b>		<b>106</b>
6.1.	Première phase : dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone .....	107
6.1.1.	Principes et état de l'art .....	107
6.1.2.	Dépôt électrophorétique de MWCNTs oxydés et modifiés « phosphonates » sur Nitinol .....	108
6.2.	Deuxième phase : électrodéposition de tantale .....	113
6.2.1.	Electrodéposition de tantale sur NiTi/o-MWCNTs.....	113
6.2.2.	Electrodéposition de tantale sur NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs .....	117
6.2.2.1.	Etude exploratoire : comportement d'électrodéposition du tantale sur NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs .....	117
6.2.2.2.	Dépôt galvanostatique de tantale sur NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs : investigation des paramètres « densité de courant » et « temps » .....	120
6.2.2.3.	Dépôt galvanostatique de tantale sur NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs (-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h) : caractérisations complémentaires .....	125
6.3.	Synthèse .....	127
<b>Chapitre VII – Dépôt électrochimique d'oxyde de tantale en milieu carbonate de propylène .....</b>		<b>128</b>
7.1.	Principes et état de l'art .....	129

7.2. Dépôt électrochimique d'oxyde de tantale sur Nitinol en milieu carbonate de propylène .....	130
7.3. Dépôt électrochimique d'oxyde de tantale sur NiTi/MWCNTs en milieu carbonate de propylène.....	133
7.3.1. Nanotubes oxydés (o-MWCNTs) .....	134
7.3.2. Nanotubes modifiés « phosphonates » ( $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs) .....	136
7.4. Synthèse .....	138
<b>Chapitre VIII – Conclusions et perspectives .....</b>	<b>139</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>145</b>
1. Matériel chimique .....	146
2. Techniques et protocoles de préparation d'échantillons.....	146
2.1. Polissage mécanique .....	146
2.2. Traitement UV-ozone.....	146
2.3. Chauffage par induction magnétique.....	147
2.4. Test d'adhérence mécanique ( <i>peeling test</i> ).....	148
2.5. Test de solubilité des nanotubes de carbone .....	148
3. Techniques de caractérisation.....	148
3.1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	148
3.2. Microscopies électroniques à transmission (MET/TEM) et à balayage (MEB/SEM) ..	151
3.3. Mesure d'angles de contact.....	152
3.4. Profilométrie mécanique .....	153
3.5. Microscopie à force atomique (AFM).....	153
3.6. Techniques électrochimiques classiques .....	156
3.6.1. Mesure du potentiel libre .....	156
3.6.2. Courbes de polarisation – Voltammétrie à balayage linéaire (LSV).....	157
3.6.3. Voltammétrie cyclique (CV) .....	160
3.7. Technique électrochimique locale : microscopie à balayage électrochimique (SECM) ...	161
<b>Publications .....</b>	<b>166</b>
<b>Références .....</b>	<b>168</b>



# Chapitre I

## Introduction

---

*Etant donné les besoins thérapeutiques croissants et diversifiés de la population mondiale en matière de biomatériaux orthopédiques, la recherche scientifique correspondante s'est développée de manière fulgurante et de plus en plus efficiente au cours des dernières décennies.*

*La présente étude s'inscrit directement dans cette perspective. A travers cette partie introductive, nous présenterons les principales thématiques abordées ainsi que les notions et concepts fondamentaux qui les sous-tendent. Une attention particulière sera accordée aux propriétés intrinsèques des différents matériaux considérés et à leurs implications mécaniques, chimiques et biologiques.*

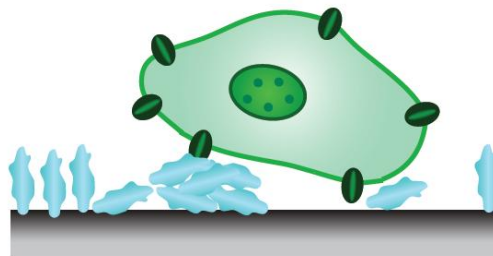
## 1.1. Les biomatériaux

La notion de **biomatériau** peut intégrer une large variété de concepts et d'applications dans de multiples domaines, à la fois scientifiques, médicaux, technologiques, économiques et industriels. Si différentes matières et substances ont été pragmatiquement exploitées à des fins curatives et thérapeutiques depuis la nuit des temps (dentition en or ou en bois, œil de verre), c'est au début du XXème siècle que la conception et l'évaluation des premiers dispositifs modernes à base de matériaux synthétiques (plastiques, tissus) ont été initiées. Les applications se sont ensuite multipliées « aléatoirement » à travers les continents et les années, comme dans le cas du développement d'implants oculaires en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui fit suite à la Seconde Guerre Mondiale : il fut en effet constaté que plusieurs aviateurs blessés à l'œil par des éclats de cockpits en Perspex® (marque commerciale) toléraient sans problème la présence « impromptue » du matériau dans leur organisme [1]. Mais il a fallu attendre 1986 et la conférence de Chester pour qu'une définition rationnelle et consensuelle du terme « biomatériau » soit établie comme faisant état d'un « matériau non-vivant utilisé dans le cadre d'un dispositif médical en vue d'interagir avec un système biologique », définition complétée et explicitée en 1992 en tant que « matériau destiné à interagir avec des systèmes biologiques afin d'évaluer, de traiter, d'augmenter ou de remplacer un tissu, un organe ou une fonction du corps humain ». Sont ainsi compris les implants, les prothèses, les organes artificiels, mais aussi les éléments correcteurs, les senseurs, les instruments biomédicaux et chirurgicaux, ... A noter que cette définition ne recouvre pas uniquement les composés artificiels mais concerne également les transplantations de matériaux directement issus d'organismes vivants (notions d'auto-, d'allo- et de xénogreffes) [1, 2].

L'utilisation de biomatériaux dans le cadre d'une interaction avec le corps humain requiert un niveau adéquat d'acceptation de la part de celui-ci. Ceci introduit de fait la notion de **biocompatibilité**, définie comme « la capacité d'un matériau à agir avec une réponse appropriée vis-à-vis de l'hôte dans le cadre d'une application spécifique ». La biocompatibilité implique donc que le matériau ou toute substance qu'il pourrait générer ne doit en aucun cas provoquer une réponse néfaste de nature mécanique (contrainte, relâchement, endommagement) ou biochimique (inflammation, allergie, mort cellulaire, effet cancérigène) au sein de l'organisme vivant. La tolérance du biomatériau vis-à-vis de l'environnement biologique doit également être rencontrée afin d'éviter des phénomènes de détérioration, de fatigue ou de corrosion [3].

Un biomatériau implanté doit dès lors faire preuve de critères mécaniques, chimiques et physiques précis, correspondant à ceux de l'organe ou du tissu soutenu ou remplacé : ses caractéristiques massiques mais aussi et surtout surfaciques font ainsi l'objet d'une attention et d'un examen approfondis. Si le *bulk* (« cœur ») d'un biomatériau possède généralement des propriétés qui sont censées persister pendant toute la durée de son implantation (exception faite des biomatériaux temporaires et /ou dégradables – lentilles de

contact, sutures, ...), c'est bel et bien la nature de la **surface** de l'implant qui déterminera la façon dont l'organisme interagira avec celui-ci. En toute généralité, une implantation engendre en premier lieu un phénomène d'interaction avec le fluide corporel et d'adsorption de molécules d'eau et de protéines (entre quelques nanosecondes et plusieurs minutes), et ce de manière étroitement liée à la composition chimique et à la topographie de l'interface à une échelle micro- voire nanométrique. Dans un second temps, ces protéines adoptent une conformation et une orientation adéquates afin d'assurer un rôle de médiateur au cours du processus sus-jacent d'adhésion et de différenciation cellulaire (étalé sur plusieurs heures voire jours). Une fois accrochées au film protéique par l'intermédiaire de structures de reconnaissance (en particulier des facteurs « RGD », soit des séquences d'acides aminés arginine (R)-glycine (G)-acide aspartique (D) au sein de la structure protéique), ces cellules (et leurs produits métaboliques) peuvent ensuite se développer, se multiplier et s'organiser en tissus pour aboutir à l'intégration complète du biomatériau dans l'organisme (Figure 1.1). Cependant, à plus ou moins court terme et de manière moins idéale, une réactivité secondaire spécifique peut prendre place et provoquer le rejet (partiel ou total) de l'implant. Ainsi, selon les situations, l'environnement physiologique est capable d'exercer une influence au contact direct ou à distance du film biochimique adsorbé (typiquement sous forme d'un endommagement des cellules et/ou des protéines lié à des contraintes biomécaniques ou à la libération de substances néfastes – ions et molécules toxiques, bactéries, ...), mais aussi modifier le matériau directement à l'interface avec le tissu hôte (détérioration, usure, fatigue, fracture) [4-8].



**Figure 1.1.** Représentation simplifiée du processus d'attachement cellulaire (en vert) sur la surface d'un biomatériau (en gris), par l'intermédiaire d'un film protéique adsorbé (en bleu) [5].

Ces échéances et exigences mécaniques, physiques, chimiques et biologiques vont directement déterminer le type de biomatériau indiqué. Globalement, il s'agit de tenir compte de la nature physiologique du tissu en contact (cardiovasculaire, osseux, dentaire, musculaire), des possibles contraintes liées au frottement, à la tension, à la déformation et à la fatigue (fonction du type de mouvement ou de déplacement, de son intensité, de son éventuel caractère répétitif), ainsi que de la durée d'implantation estimée (en heures, jours, mois ou années). En plus de la famille des matériaux métalliques, hautement significative et attractive pour un grand nombre d'études et d'utilisations en science et médecine des biomatériaux, et en particulier dans le cadre général de ce travail, on trouve de multiples exemples fondamentaux, appliqués et/ou industriels à base de céramiques, de polymères

synthétiques et/ou biodégradables, ou encore de composés d'origine naturelle (Table 1.1). Des matériaux dits composites, correspondant à des « assemblages d'au moins deux composants non-miscibles et présentant des propriétés que les constituants seuls ne possèdent pas », peuvent également être élaborés et utilisés [3, 4].

Matériau	Applications
<b>Céramiques</b>	
<b>Oxydes d'aluminium</b>	Têtes d'articulation artificielles, implants dentaires, implants dans l'oreille moyenne
<b>Oxydes de zirconium</b>	Têtes d'articulations artificielles, valves cardiaques
<b>Phosphates de calcium</b>	Tous les domaines chirurgicaux (orthopédie, dentisterie, ORL)
<b>Verres biologiques et vitrocéramiques</b>	Chirurgie plastique, os artificiels, orthopédie (articulations artificielles, vis, plaques)
<b>Polymères</b>	
<b>Synthétiques</b>	
<b>Polyéthylène (PE)</b>	Prothèses de genoux, tendons, ligaments, cathéters, seringues
<b>Polypropylène (PP)</b>	Prothèses d'articulation des doigts, valves cardiaques, matériel de sutures, systèmes de dialyse
<b>Polytétrafluoroéthylène (PTFE)</b>	Implants de vaisseaux
<b>Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)</b>	Plombages dentaires, lentilles de contact
<b>Polysiloxane – Silicone</b>	Implants mammaires, tendons, valves cardiaques, prothèses de vessie, peau artificielle
<b>Polychlorure de vinyle (PVC)</b>	Poches de stockage de sang, gants médicaux, emballages stériles
<b>Biodégradables</b>	
<b>Poly lactide (PLA)</b>	Matériau porteur, matériel de suture
<b>Polyglycolide (PGA)</b>	Microcapsules, matériel de suture, recouvrement de plaies
<b>Polyhydroxyalcanates (PHA)</b>	Implants de vaisseaux
<b>Matériaux d'origine naturelle</b>	
<b>Collagène</b>	Tendons, ligaments, revêtement d'implants
<b>Chitine</b>	Membranes de dialyse, matériel de suture, lentilles de contact, peau artificielle
<b>Cellulose</b>	Membranes de dialyse, ciment pour prothèses de hanche

**Table 1.1.** Familles de biomatériaux non-métalliques et exemples d'applications (liste non-exhaustive) [3, 4].

Le cas particulier des **métaux et alliages** est également considéré depuis plusieurs décennies avec une attention et un intérêt sans bornes en tant que matériaux plateformes pour le développement de nombreuses applications médicales et paramédicales (Table 1.2), depuis l'orthopédie (clous, broches, vis, agrafes) jusqu'aux dispositifs cardiovasculaires (stents, valves) en passant par la dentisterie (plombages, prothèses) ou encore l'instrumentation chirurgicale et thérapeutique (outils, senseurs). Leur haut degré de solidité et de résistance mécanique (en particulier sur le long terme), leur malléabilité et leur facilité de mise en forme ainsi que leurs excellentes propriétés de conductivité thermique et électrique en font des candidats de choix pour l'implantation dans l'organisme d'éléments de support, d'assistance et de renforcement. Leur inconvénient majeur réside cependant dans une sensibilité générale au phénomène d'altération chimique appelé **corrosion**. Celui-ci peut s'avérer particulièrement nocif s'il est associé à une déformation mécanique de type tension, fatigue ou fracture, ou encore lorsqu'il entraîne un endommagement protéique

et/ou cellulaire par relargage d'entités toxiques. Au-delà des métaux nobles résistant « naturellement » à l'oxydation et à la corrosion (or, palladium, platine, iridium), certains métaux « actifs » présentent toutefois un caractère intrinsèque de résistance à la corrosion de par une importante capacité de **passivation**. Celle-ci correspond à la formation au niveau de leur extrême surface d'une couche d'oxyde(s) adhérente, dense et protectrice d'environ 2 à 10 nm d'épaisseur. Ce phénomène est ainsi rencontré pour certains aciers « inoxydables » (austénitiques au chrome-nickel-molybdène), des alliages à base de cobalt-chrome (MP35N®, Phynox®, L605®), ou encore des métaux naturellement passivants tels que le tantale, le niobium, le zirconium mais aussi le titane, pur et en alliage avec l'aluminium, le molybdène, le vanadium et/ou le nickel [3, 4, 9, 10].

Matériau métallique	Applications
<b>Métaux nobles : Au, Pd, Pt, Ir</b>	Implants dentaires, électrodes, stimulateurs cardiaques
<b>Aciers « inoxydables »</b>	Prothèses dentaires, tiges, têtes d'articulation, stents vasculaires
<b>Alliages Co-Cr</b>	Valves cardiaques artificielles, prothèses dentaires, implants orthopédiques, stents vasculaires
<b>Métaux naturellement passivants : Ta, Nb, Zr</b>	Chirurgie du crâne, imagerie médicale, reconstruction osseuse, implants orthopédiques
<b>Ti et alliages</b>	Valves cardiaques artificielles, implants dentaires, implants orthopédiques, stents vasculaires, électrodes, pacemakers

**Table 1.2.** Biomatériaux métalliques et exemples d'applications (liste non-exhaustive) [3, 4, 9, 10].

Le cas précis du titane et de ses alliages, constituant l'essence même de cette étude, est de fait explicité plus largement ci-après (cf. point 1.2), aussi bien au niveau de ses propriétés et caractéristiques fondamentales que d'un point de vue plus appliqué, avec la présentation sommaire de quelques dispositifs pratiques représentatifs développés dans les domaines orthopédiques et dentaires.

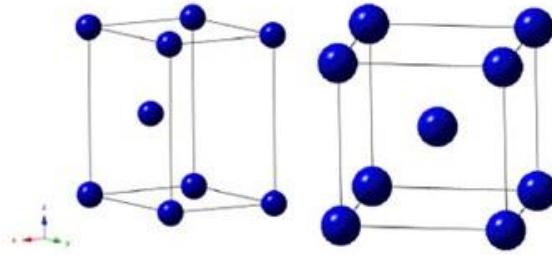
## 1.2. Les biomatériaux à base de titane et de Nitinol

En toute généralité, l'utilisation spécifique d'un matériau plutôt qu'un autre pour une implantation biomédicale est déterminée par ses caractéristiques intrinsèques ainsi que par son comportement mécanique et biologique. Elle est donc intimement liée aux différentes réactions et contraintes spontanément exprimées par l'environnement physiologique immédiat. Les prochains paragraphes ont pour but d'établir et de préciser les propriétés et aptitudes du titane et de ses alliages en la matière, de surcroît dans le cas particulier de l'alliage titane-nickel appelé *Nitinol*.

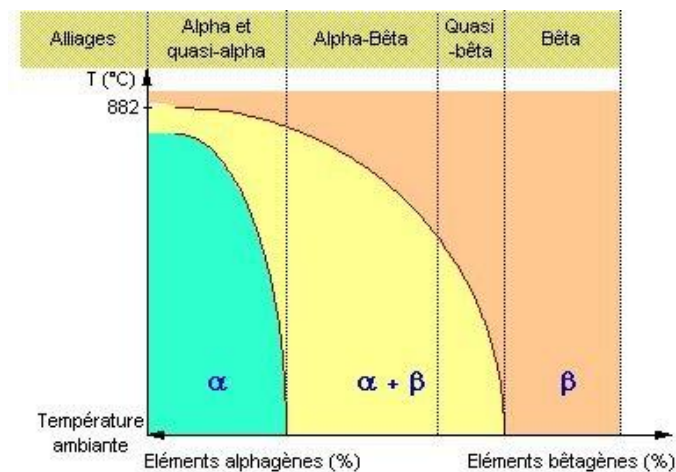
### 1.2.1. Le titane

Le **titane** (Ti) est le neuvième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Métal de transition (sa sous-couche *3d*, comprenant 2 électrons, est incomplète), il se présente sous deux formes allotropiques, l'une hexagonale pseudo-compacte à température ambiante ou

phase  $\alpha$ , l'autre cubique centrée au-delà de 882°C ou phase  $\beta$  (Figure 1.2). L'adjonction d'autres éléments influence la température de transition de phase (de type martensitique), rendant possible la stabilisation de structures  $\alpha$ ,  $\beta$  ou mixtes  $\alpha$ - $\beta$  à conditions ambiantes : le carbone, l'azote, l'oxygène ou l'aluminium renforcent ainsi le développement de la phase  $\alpha$ , tandis que le chrome, le molybdène, le fer, le nickel ou le vanadium favorisent la formation de la phase  $\beta$  (Figure 1.3) [4, 11, 12].



**Figure 1.2.** Formes allotropiques  $\alpha$  (hexagonale pseudo-compacte, à gauche) et  $\beta$  (cubique centrée, à droite) du Ti [13].



**Figure 1.3.** Diagramme de phases des alliages du Ti [14].

L'un des atouts majeurs de la famille du Ti en tant que plateformes pour biomatériaux réside en ses propriétés mécaniques. En effet, un implant substituant un tissu dur (tel un tissu conjonctif osseux) doit faire preuve d'un faible module élastique combiné à une solidité accrue, un poids adéquat, une bonne capacité de résistance à la fatigue et un bon degré de malléabilité : le risque de surtension à l'interface implant/tissu s'en voit ainsi réduit, et avec lui la régression potentielle des tissus (osseux) liée à un degré de contrainte anormal. Par rapport aux autres composés métalliques, le titane pur et ses alliages font effectivement état d'un module élastique faible (mais qui reste tout de même supérieur d'un ordre de grandeur à celui de l'os naturel) et d'un rapport résistance/poids élevé. Leur limite de fatigue (traditionnellement mesurée après  $10^7$  cycles « contrainte-relâche »), qui dépend majoritairement du rapport volumique entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ , s'avère également considérable (Table 1.3). En ce qui concerne leurs aptitudes de résistance aux différents types de corrosion (uniforme, caverneuse, par piqûres, galvanique, intergranulaire, sous

contrainte, ...), en particulier vis-à-vis des ions chlorures contenus dans le milieu physiologique, les biomatériaux à base de Ti peuvent compter sur leur caractère naturellement passivant et la présence résultante en leur extrême surface d'une couche d'oxyde ( $\text{TiO}_2$ ) dont l'épaisseur native est évaluée à quelques nanomètres. Sa composition, sa structure et son degré de stabilité sont bien évidemment liées à la nature de l'alliage ainsi qu'à son « identité » mécanique, thermique et chimique : la couche d'oxyde du titane  $\alpha$  pur ou cpTi (cp pour « *Commercially Pure* ») est ainsi moins épaisse que celle du matériau appelé TiAl6V4 (alliage  $\alpha$ - $\beta$  comprenant 6% d'Al et 4% de V en poids), mais se montre plus difficilement dommageable et moins encline à un relargage ultérieur d'entités vanadium et aluminium toxiques dans l'organisme. L'un des paramètres clés réside dès lors en la capacité du matériau à se repassiver de manière stable après corrosion, aptitude globalement meilleure pour le titane et ses alliages que pour d'autres composés métalliques (aciers, alliages Co-Cr, ...) [4, 8, 9, 11, 12, 15].

Matériau	Densité	Dureté Vickers (HV)	Module d'élasticité (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Limite de fatigue $10^7$ (MPa)
<b>Os</b>							
Tissu osseux	1.8	25	4-30	--	100-300	1-3	15-26
<b>Alliages Ti</b>							
cpTi	4.5	160	102-104	170-485	240-550	15-24	260-425
TiAl6V4	4.4	305	110-114	825-869	895-930	6-10	610-625
<b>Autres métaux</b>							
Aciers	~8	140-180	200-220	500-950	665-1000	13-41	190-700
Alliages Co-Cr	~8	290-430	200-240	360-570	630-730	6-13	150-895

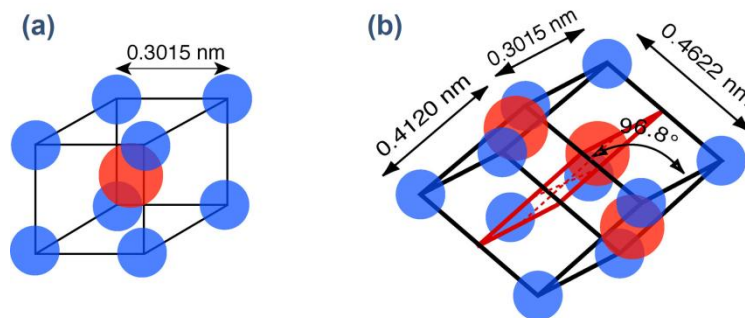
**Table 1.3.** Principales propriétés mécaniques du tissu osseux et de biomatériaux métalliques substitués [4, 8, 9, 12, 15].

Leur haut degré de stabilité et d'adaptabilité mécaniques combiné à leurs propriétés de résistance à la corrosion confèrent donc au titane et à ses alliages une biocompatibilité globalement considérée comme très bonne. Certaines études évoquent toutefois l'occurrence possible dans l'organisme de composés (ions, molécules, complexes) à base de titane et/ou d'éléments d'alliages (Al, V, Cr, Ni, ...) après implantation, démontrant les limites relatives de l'effet barrière apporté par la couche de  $\text{TiO}_2$  dans certains cas. Les avis sont également plus nuancés quant à leur niveau de **bioactivité**, en particulier pour ce qui concerne leurs aptitudes ostéoinductrices (accrochage et intégration de l'implant dans la matrice osseuse) et ostéoconductrices (assistance de la repousse et de la restructuration osseuse). Si les plateformes à base de titane sont en général favorables à un attachement substantiel de cellules osseuses, des différences peuvent être observées selon le type de matériau considéré (cpTi, TiAl6V4, ...) et son état de surface (composition, topographie, état natif ou après traitement bio-physico-chimique). La capacité du Ti à favoriser naturellement la nucléation et la croissance en surface du biomatériau de composés de type phosphates de calcium, constitutifs de l'hydroxyapatite (constituant inorganique de la matrice osseuse), est également sujette à discussion [8, 16-19].

### 1.2.2. Le Nitinol

L'alliage **nickel-titane** est un composé intermétallique largement reconnu pour ses extraordinaires propriétés mécaniques. Étudié et caractérisé depuis le début des années 1960, il est communément appelé « **Nitinol** » pour *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory* (le *Naval Ordnance Laboratory*, situé à White Oak dans le Maryland, USA, est l'endroit où W.J. Buehler et ses collaborateurs l'ont découvert en 1963) et abrégé comme « NiTi » en tant que terminologie métallurgique d'une solution solide constituée d'environ 55% at de Ni et 45% at de Ti [20, 21].

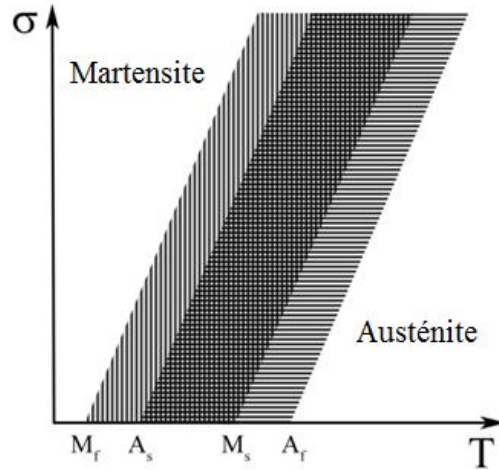
Le Nitinol se présente sous la forme de deux structures cristallines stables : l'austénite, de géométrie cubique centrée et stabilisée à haute température (Figure 1.4a), et la martensite, de géométrie monoclinique et obtenue à basse température (Figure 1.4b). Le passage d'une phase à l'autre est obtenu par une déformation homogène du réseau cristallographique, principalement par cisaillement, reposant sur un équilibre de transition (martensitique) facilement déplaçable dans un sens ou dans l'autre par application de contraintes thermomécaniques [20, 22, 23].



**Figure 1.4.** Structures cristallines du Nitinol (bleu : Ti, rouge : Ni) : austénite (a) et martensite (b) [24].

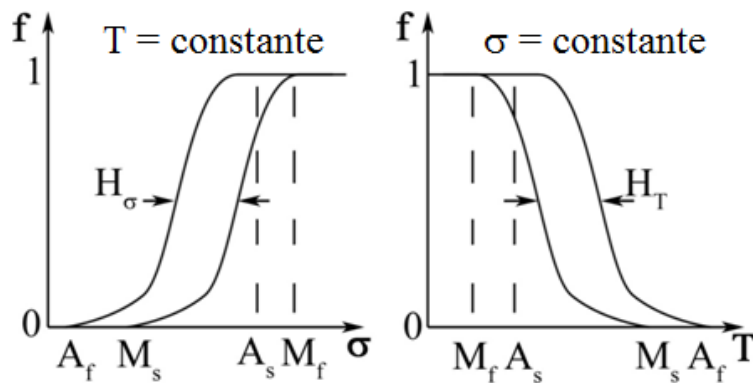
Dans le cadre des alliages nickel-titane, la gamme de température de transition de phase s'étend depuis des conditions « ambiantes » (autour de 100°C) jusqu'à des valeurs inférieures à la température de l'azote liquide (-198.5°C) : son amplitude exacte dépend majoritairement du ratio de composition entre éléments Ni et Ti, ou encore de la présence en faible quantité d'éléments d'alliage ternaires tels que Co, Fe ou V [25]. En toute généralité, l'étendue des domaines de stabilité des différentes phases peut être représentée en fonction des paramètres de température et de contrainte (Figure 1.5). Sont ainsi définies les températures d'initiation (d'indice « s » pour *start*) et de terminaison (d'indice « f » pour *finish*) pour la formation de la phase martensitique (respectivement  $M_s$  et  $M_f$ ) et de la phase austénitique (respectivement  $A_s$  et  $A_f$ ).





**Figure 1.5.** Domaines de stabilité des phases austénitiques et martensitiques en fonction des paramètres de température (T) et de contrainte (σ) [22].

La nature réversible de cette transformation martensitique, caractérisée par une évolution en hystérésis (Figure 1.6), détermine et justifie les propriétés mécaniques particulières du Nitinol [20, 22, 23].

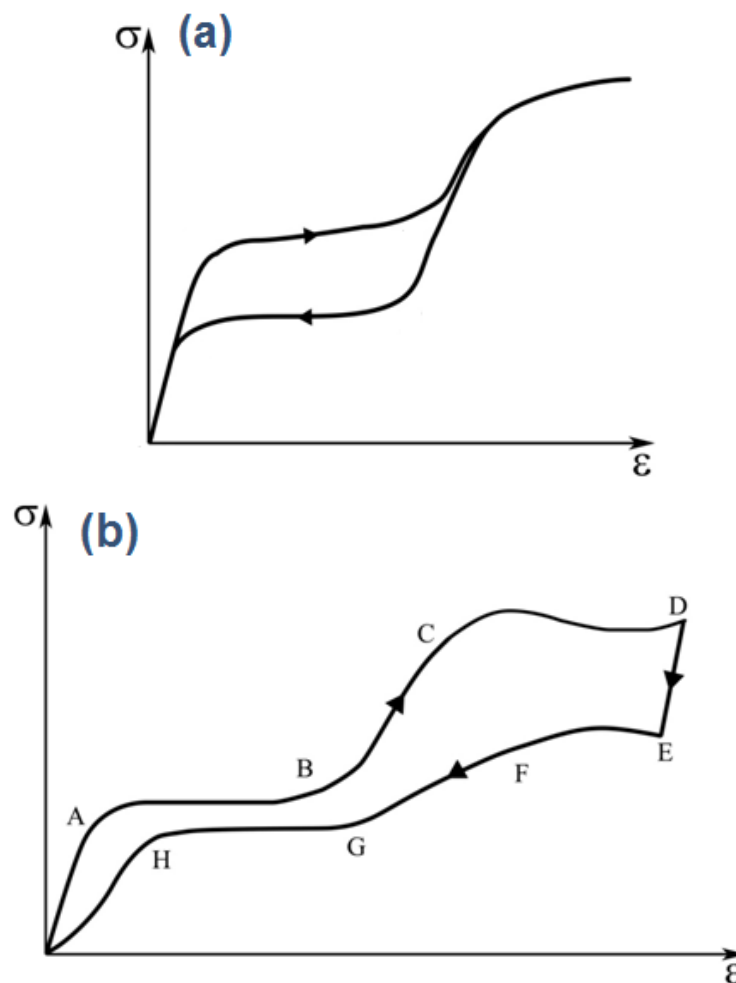


**Figure 1.6.** Hystérésis de transition de phase martensitique (quantifiée par le facteur f) en contrainte  $H_\sigma$  (gauche) et en température  $H_T$  (droite), l'autre variable étant gardée constante [22].

Ces particularités mécaniques sont principalement [22, 23, 26, 27] :

- La **superélasticité** : lorsque la phase austénitique est stable ( $T > A_f$ ), la transformation martensitique peut être générée sous contrainte. Un phénomène de superélasticité se manifeste alors à travers la récupération complète de la forme initiale de l'échantillon une fois la contrainte relâchée, dans des proportions dépassant largement la limite élastique usuelle. Selon la température initiale du matériau, on différencie la superélasticité par déformation de la superélasticité par réorientation. Dans le premier cas, la courbe contrainte-déformation (Figure 1.7a) fait état d'un allongement élastique normal jusqu'à une valeur critique de la contrainte à partir de laquelle des plaquettes de martensite commencent à se former, permettant à la déformation de se poursuivre comme

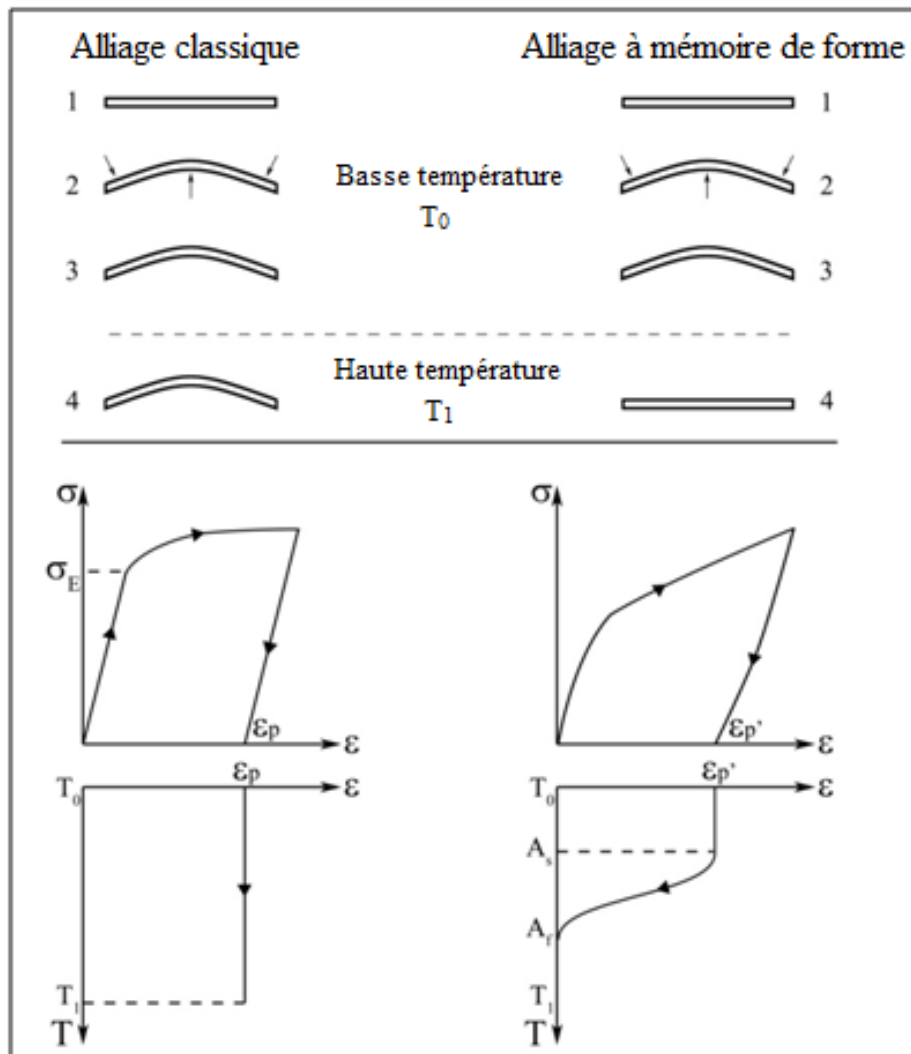
s'il s'agissait d'un allongement plastique. Lorsque la contrainte n'est plus appliquée, la martensite générée disparaît et le matériau retrouve sa structure austénitique initiale et sa forme première. Le second cas peut être décrit de manière similaire, si ce n'est que la déformation s'exprime essentiellement sous la forme d'un mouvement d'interfaces entre domaines martensitiques d'orientations différentes qui retrouvent partiellement leur configuration initiale au relâchement de la contrainte (on parle également d'**effet caoutchoutique**). Les deux phénomènes peuvent être associés comme illustré à la Figure 1.7b, avec la formation de la martensite entre les points A et B, la déformation élastique de la phase martensitique entre les points B et C, et la déformation liée au processus de réorientation de la martensite entre les points C et D.



**Figure 1.7.** Effet superélastique du Nitinol par transformation (a) et par transformation-réorientation (b) [22].

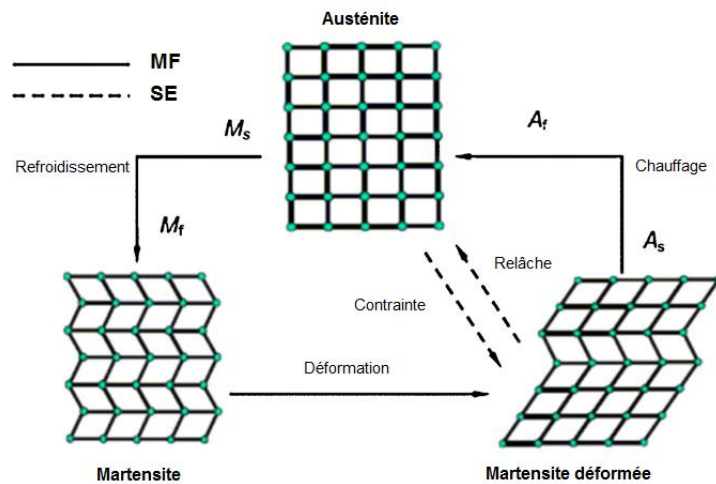
- **L'effet mémoire de forme** : si l'on effectue un essai de traction simple sur une éprouvette d'un matériau métallique, celle-ci subit une déformation plastique qui persiste après relâchement de la contrainte. Pour des métaux et alliages ordinaires, cette déformation n'évolue plus lorsqu'on soumet le matériau à des variations de température. A l'inverse, les alliages à mémoire de forme (comme le

Nitinol) se trouvant sous forme purement martensitique ( $T_0 < M_f$ ) peuvent subir une déformation apparemment plastique de quelques % (maximum 6%) et ensuite retrouver leur forme initiale par simple réchauffage ( $T_1 > A_f$ ) : c'est l'effet mémoire de forme simple (Figure 1.8). Il existe également un effet mémoire de forme double permettant, après éducation thermique du matériau, de stabiliser deux formes distinctes et de passer de l'une à l'autre de manière réversible par simple changement de température sans l'assistance de contrainte appliquée.



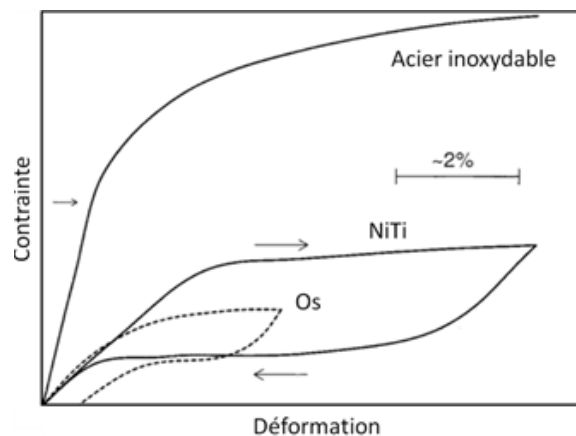
**Figure 1.8.** Effet mémoire de forme simple du Nitinol [22].

La Figure 1.9 présente les phénomènes de mémoire de forme (simple) et de superélasticité du point de vue de la transformation displacive du réseau cristallographique. De manière générale, le comportement de déformation du Nitinol dépend donc d'une relation complexe entre les températures de transformation martensitique intrinsèques à l'alliage, la température ambiante et la contrainte appliquée. A noter toutefois que si la température de terminaison martensitique ( $M_f$ ) est beaucoup plus faible que la température ambiante, seule une déformation plastique permanente « classique » est observée (aucun effet mémoire de forme ni superélasticité) [26].



**Figure 1.9.** Phénomènes de mémoire de forme (MF) et de superélasticité (SE) observés au niveau du réseau cristallographique du Nitinol [28].

Les particularités structurales du Nitinol en tant qu'alliage à mémoire de forme lui confèrent des caractéristiques mécaniques exceptionnelles qui le rendent nettement plus conciliable avec les tissus osseux que d'autres matériaux métalliques. En effet, au regard des courbes correspondantes, aussi bien le Nitinol que les os subissent d'abord une déformation linéairement proportionnelle à la contrainte pour ensuite laisser place à un plateau (la déformation se poursuit sans augmentation de contrainte). Après avoir atteint la valeur maximale, le matériau recouvre un état proche de son état initial : le Nitinol peut ainsi récupérer jusqu'à 8% de sa déformation totale, contre 1% seulement pour les tissus osseux. A l'opposé, les matériaux plus conventionnels comme l'acier inoxydable (exemple représentatif) présentent un module d'élasticité plus élevé et un caractère de déformation irréversible (Figure 1.10). Ce parallélisme entre tissus vivants et Nitinol quant au comportement de déformation constitue un facteur important dans le cadre des performances d'implants dynamiques soumis à des cycles « contrainte-relâche », et renforce directement la compatibilité biomécanique de l'alliage par rapport à d'autres types de matériaux (Tables 1.3 et 1.4) [29].



**Figure 1.10.** Courbe *contrainte-déformation* du tissu osseux, des aciers inoxydables et du Nitinol [29, 30].

Matériau	Densité	Dureté Vickers (HV)	Module d'élasticité (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Limite de fatigue $10^7$ (MPa)
<b>Os</b>							
Tissu osseux	1.8	25	4-30	--	100-300	1-3	15-26
<b>Métaux</b>							
Aciers	~8	140-180	200-220	500-950	665-1000	13-41	190-700
NiTi	6.5	300-350	70-98 (A) 20-35 (M)	100-800 (A) 50-300 (M)	800-1500	40-50	350-400

**Table 1.4.** Principales propriétés mécaniques du tissu osseux, des aciers inoxydables et du Nitinol (A désigne la phase austénitique et M la phase martensitique) [4, 8, 9, 12, 15, 23, 27, 31-33].

La question des propriétés de résistance à la corrosion du Nitinol apparaît quant à elle plus controversée au regard de la littérature. Si le matériau démontre globalement un bon caractère passivant grâce à la présence importante de  $\text{TiO}_2$  au niveau de son extrême surface, sa haute teneur en Ni implique toutefois une sensibilité non négligeable à des phénomènes de corrosion localisée (notamment caverneuse et par piqûres) [29, 34-38]. Le nickel étant considéré comme l'un des trois éléments les plus nocifs (avec le chrome et le vanadium) qui puissent être contenus dans un biomatériau, son relargage dans l'environnement physiologique sous forme d'ions  $\text{Ni}^+$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , potentiellement porteurs d'effets toxiques, allergéniques voire cancérogènes, doit donc absolument être évité [39-41]. Ces constatations étendent dès lors le débat à la nature biocompatible du Nitinol : là où de nombreux auteurs évoquent une très bonne biocompatibilité liée à une activité allergène, cyto- et génotoxique mineure ou nulle (la quantité d'ions nickel libérés s'avérant inférieure à la dose journalière tolérable pour un être humain, soit entre 300 et 500  $\mu\text{g}/\text{jour}/\text{personne}$  [39]) [41-43], d'autres sont plus négatifs et mettent en évidence de possibles effets cytotoxiques à moyen terme ainsi que des risques de réponses inflammatoires fortes au niveau des tissus [44, 45]. Sont également évoqués des problèmes d'instabilité d'ancrage biomécanique des implants ainsi que des propriétés bioactives relativement limitées (propres aux matériaux à base de titane), en particulier dans l'optique d'une intégration osseuse [29, 34, 45, 46].

L'ensemble des propriétés et caractéristiques du Nitinol en font un alliage particulièrement intéressant pour de nombreux secteurs d'application. Au-delà des biomatériaux (cf. point 1.2.3), d'autres secteurs plus généralistes ou liés à la haute technologie exploitent également des éléments à base de Nitinol ou d'autres alliages à mémoire de forme : électrotechnique (disjoncteurs, fusibles), automobile et transport (actuateurs, embouts pour cadres de vélos), aéronautique (voilures et rotors, éléments de satellites, combinaisons spatiales), bâtiment (valves anti-feu, embouts de tuyauterie), gadgets et appareils électroniques (montures de lunette déformables, supports vestimentaires, bandeaux pour casques-écouteurs, antennes pour téléphones portables), ... [22, 25, 47-49]

### 1.2.3. Applications du titane et du Nitinol dans le domaine des biomatériaux

Avant d'introduire les notions et concepts sous-tendant la modification et l'optimisation de substrats de titane et de Nitinol dans le cadre de ce travail, il apparaît opportun de d'abord présenter un bref aperçu des différents cas représentatifs de leurs applications biomédicales « en l'état », en particulier dans les domaines orthopédiques et dentaires.

Si le cpTi peut être utilisé dans différents types d'implants osseux (vis et plaquettes, implants maxillo-faciaux, dispositifs de soutien de vertèbres, éléments de prothèses), c'est principalement dans le secteur dentaire qu'il trouve tout son intérêt et son efficacité [50-53]. L'exemple notoire des **implants oraux** (Figure 1.11), sortes de vis insérées dans l'os alvéolaire en tant que racines artificielles pour substituer des dents manquantes, est bien connu. Il constitue, depuis les prémices de son développement dans les années 1960 par P.I. Brånemark [54], le cas pratique le plus représentatif de l'exploitation du titane en tant que biomatériau d'implantation. Si la zircone ( $ZrO_2$ ) lui est parfois préférée pour des raisons esthétiques, le coût moindre du titane ainsi que sa résistance et sa stabilité biomécaniques plus importantes et plus fiables sur la durée (entre 15 et 20 ans en moyenne) le rendent particulièrement attractif [52, 55].



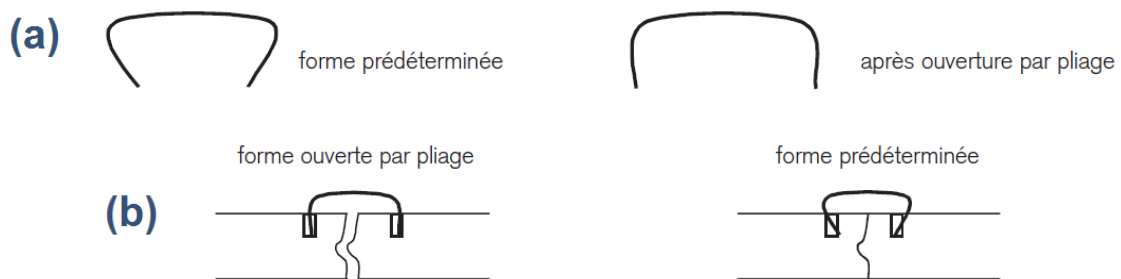
**Figure 1.11.** Schéma représentatif d'un implant dentaire en cpTi [56].

D'autres applications dentaires nécessitent un caractère davantage souple et dynamique, comme les  **fils** (ou arcs) **orthodontiques** (Figure 1.12). Dans ce contexte, les propriétés de mémoire de forme et de superélasticité du Nitinol s'avèrent extrêmement intéressantes : un fil orthodontique en Nitinol peut en effet exercer une contrainte rétentrice constante sur la dentition du patient tout en étant déformé jusqu'à 7% de sa dimension initiale. La durée thérapeutique peut ainsi être diminuée de moitié comparativement aux arcs constitués d'acier inoxydable [20, 57].



**Figure 1.12.** Exemple d'arc orthodontique en Nitinol [58].

Sur le plan orthopédique, l'alliage à mémoire de forme Nitinol a d'abord été utilisé pour le traitement de la scoliose et des maladies de la colonne vertébrale : le recours au Nitinol plutôt qu'à l'acier pour la conception de tiges correctrices et de dispositifs espaceurs permet aux implants de s'adapter plus rapidement et de mieux accompagner le mouvement pour retrouver au final la disposition physiologique la plus appropriée [20, 59]. L'exploitation du Nitinol s'est ensuite étendue à d'autres types de biomatériaux osseux, depuis les différentes variantes de prothèses (hanche, genou, coude, phalange, ...) jusqu'aux éléments correcteurs tels les broches, vis et autres plaques [20, 59]. Parmi ceux-ci, le cas des **agrafes** en Nitinol pour fractures osseuses est sans doute l'exemple le plus illustratif du bénéfice pouvant être tiré de l'effet mémoire de forme. L'agrafe est ainsi formée à haute température et est légèrement ouverte après refroidissement par pliage (Figure 1.13a). Elle est ensuite introduite telle quelle dans deux trous percés dans l'os à cette fin : une fois réchauffée pour prendre la température du corps, l'agrafe repasse en phase austénitique et cherche à reprendre sa forme initiale, permettant aux deux parties de l'os d'être resserrées l'une contre l'autre (Figure 1.13b) [33].



**Figure 1.13.** Agrafes en Nitinol (a) permettant la réparation d'un os fracturé (b) [33].

Le Nitinol est également impliqué dans la conception de biomatériaux cardiovasculaires, comme par exemple les **stents cardiovasculaires** auto-extensibles (Figure 1.14), les valves cardiaques rétractables et les filtres vasculaires à caillots sanguins (« filtres-cave »). D'autres cas d'application en chirurgie urologique et gastroentérologique sont également rapportés, tout comme de nombreux exemples d'instruments médicaux et chirurgicaux : fils-guides, sondes, spatules, ciseaux, scies, forceps, ... [20, 59]



**Figure 1.14.** Exemple de *stent* cardiovasculaire auto-extensible en Nitinol [60].

### 1.3. Modifications de surface du titane et du Nitinol

Au vu des relatives déficiences du titane et Nitinol en matière de résistance à la corrosion, de biocompatibilité et de bioactivité, leur utilisation sous forme et composition natives pour une implantation à long terme n'apparaît pas nécessairement sûre et pleinement efficiente. Le renforcement de la stabilité de la surface métallique et la génération d'une interface saine et adhérente vis-à-vis du corps humain constituent donc les enjeux centraux de la plupart des études ayant des perspectives appliquées. De manière fondamentale, plusieurs méthodologies peuvent être exploitées à ce dessein, d'une part par le biais de modifications spécifiques de type « *top-down* » de la couche d'oxyde surfacique par des processus mécaniques, chimiques et électrochimiques (abrasion, sablage, polissage, électropolissage, anodisation), des traitements thermiques (à l'eau bouillante, à l'air, aux gaz inertes) ou d'implantation en surface ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^+$ , oxygène, carbone, ...) [29, 61-67]. D'autre part, l'opportunité de recouvrir le substrat par des revêtements organiques et inorganiques (monocouches auto-assemblées d'organosilanes et d'organophosphoniques, films à base d'oxydes –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  – et de nitrures –  $\text{TiN}$  – métalliques, de phosphates de calcium, d'hydroxyapatite, de polymères, de polyélectrolytes, ...) sur base d'une approche de type « *bottom-up* » vise à créer une ou plusieurs couches barrières supplémentaires à l'interface biomatériau – corps humain [68-76]. Ces procédés ont démontré leur capacité à protéger l'implant contre un environnement extérieur potentiellement agressif, à prévenir son endommagement mécanique et biochimique, spécialement par corrosion, à inhiber plus efficacement le relargage d'espèces nocives (notamment à base de nickel) et à promouvoir les interactions avec les cellules et les protéines.

Trois types de modifications de surface seront ainsi exploités tout au long de ce travail : le dépôt d'une couche mince à base de tantale, le greffage de monocouches auto-assemblées d'acides organophosphoniques ( $\text{RPO}_3\text{H}_2$ ), et l'incorporation de nanotubes de carbones (en anglais *Carbon Nanotubes*, CNTs).

#### 1.3.1. Le tantale

Avec le niobium, le molybdène, le tungstène et le rhénium, le **tantale** (Ta) fait partie des métaux de transition qualifiés de « réfractaires » en raison de leurs fortes capacités de résistances à la chaleur et à l'usure. Métal noble et rare (51<sup>ème</sup> élément le plus abondant, à raison d'environ 2 ppm de la masse totale de la croûte terrestre), il se présente sous deux formes cristallines  $\alpha$  (cubique à face centrée) et  $\beta$  (tétragonale), cette dernière étant considérée comme métastable et se transformant automatiquement en phase  $\alpha$  par chauffage à 750-775°C [77, 78]. Plutôt ductile, opaque aux rayons X et présentant de bonnes capacités de conductivité électrique (résistivité pour la phase  $\alpha$  : 15-60  $\mu\Omega$  cm ; phase  $\beta$  : 170-210  $\mu\Omega$  cm) et de stabilité thermique (avec un point de fusion de l'ordre de 3000°C pour la phase  $\alpha$ ), le tantale se montre également très résistant à la corrosion de par la formation spontanée au contact de l'air ambiant d'une couche d'oxyde  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  passivante, stable et



compacte en surface du matériau *bulk*. En effet, seuls des milieux fortement acides ou alcalins, et plus spécialement les sels capables de s'hydrolyser en acide fluorhydrique HF, se révèlent dommageables [78, 79]. Par conséquent, le tantale se voit fortement exploité dans de nombreux secteurs d'applications usuelles (montres), métallurgiques (réacteurs nucléaires), aéronautiques et militaires (composants de missiles), et électroniques (condensateurs, batteries) pour lesquelles des propriétés de résistance aux hautes températures, à la corrosion et/ou à la rupture sont requises [77, 80, 81].

Son utilisation comme biomatériau est également encouragée par son excellent degré de biocompatibilité (très peu de produits de dégradation détectés, réponse immunitaire positive) et par son indéniable caractère bioactif à la fois *in vitro* et *in vivo*, notamment sur le plan osseux (initiation et croissance d'hydroxyapatite, attachement et prolifération cellulaires) [79, 82-85]. Des instruments ou des implants à base de Ta sont ainsi rencontrés dans des dispositifs de réparation de fractures osseuses ou de nerfs, pour des applications dentaires ou cardiovasculaires (stents), ou encore pour des électrodes (pacemakers) ou des capteurs au caractère radio-opaque [79, 86].

Toutefois, entre autres caractéristiques intrinsèques (Table 1.5), le coût du Ta (~300 \$/kg en mars 2014), sa densité considérable (~16.9) et son module de Young élevé (185 GPa) restreignent fortement son utilisation en tant que biomatériau massif [79, 87, 88]. De nombreux travaux font dès lors état de l'exploitation d'un matériau tantale rendu poreux [82, 88-90] ou présent à la surface d'un autre matériau plateforme, dans notre cas le titane et le Nitinol, sous forme d'une couche mince faisant état d'un caractère cristallin  $\beta$  [78, 91]. Plusieurs méthodologies expérimentales ont été recensées dans la littérature à cette fin : pulvérisation radiofréquence [78, 92], dépôts physique ou chimique en phase vapeur [93, 94], implantation ionique [95], sol-gel [83, 96, 97] et électrodéposition [98-101]. Ces deux dernières techniques seront spécifiquement exploitées au cours des chapitres suivants pour leur simplicité conceptuelle, leur adaptabilité et leur haut degré d'efficacité.

Matériau	Densité	Dureté Vickers (HV)	Module d'élasticité (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Limite de fatigue $10^7$ (MPa)
Tantale	16.9	110	185	165	205	40	400

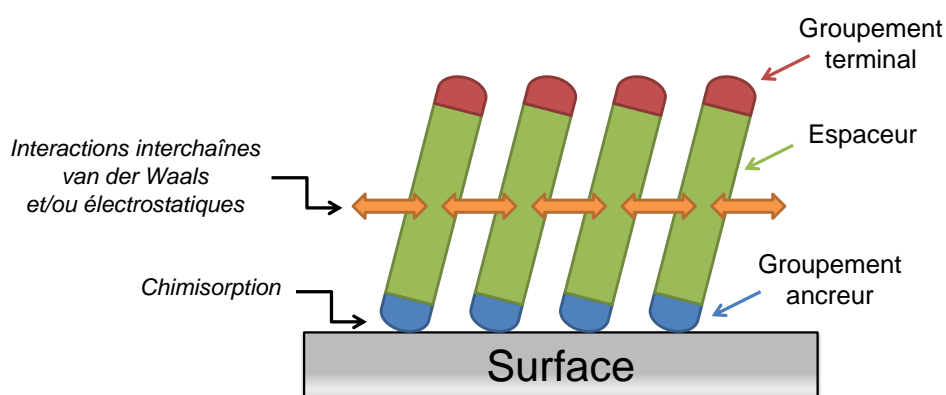
**Table 1.5.** Principales propriétés mécaniques du tantale massif [79, 87, 88].

### 1.3.2. Les monocouches auto-assemblées d'acides phosphoniques

La modification de matériaux par un **auto-assemblage** de molécules organiques sous forme de **monocouches** (*Self-Assembled Monolayers* – **SAMs**) constitue l'une des méthodes expérimentales les plus étudiées et exploitées en science des surfaces [102-104]. Les domaines d'application sont tout aussi vastes que diversifiés, depuis la protection contre la corrosion à la microélectronique en passant par la catalyse, l'électrochimie (modification d'électrodes), la connectique (lubrifiants), l'identification moléculaire (senseurs) et les biomatériaux. Définies en toute généralité comme des « assemblages moléculaires

présentant un haut degré d'organisation, formés spontanément sur un substrat adéquat après immersion de celui-ci dans une solution contenant une espèce active (surfactant) dans un solvant inerte liquide voire gazeux », ces monocouches auto-assemblées sont généralement décrites selon trois composantes (Figure 1.15) :

- un **groupe ancreur** (tête réactive) interagissant avec le substrat par le biais d'un processus d'adsorption chimique ;
- une chaîne alkyle linéaire ou non-linéaire (**espaceur**) permettant de stabiliser et d'organiser le film par l'intermédiaire d'interactions interchaînes de type Van der Waals et/ou électrostatiques (ponts hydrogène) ;
- un **groupe terminal** déterminant directement les interactions avec le milieu extérieur (caractère hydrophile ou hydrophobe, réactivité chimique, ...).



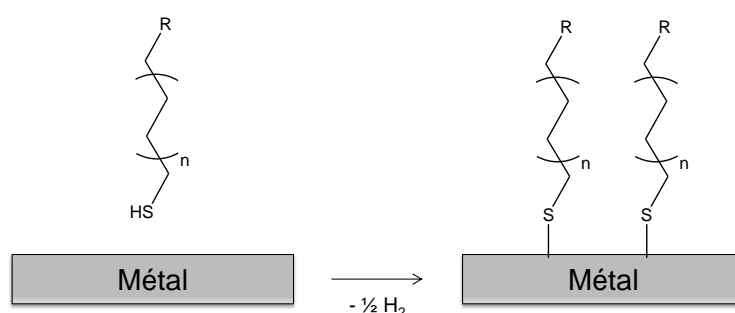
**Figure 1.15.** Schéma de molécules de surfactant interagissant avec le substrat et les molécules avoisinantes.

L'adsorption et l'organisation d'une SAM se mettent en place en deux étapes. Une grande partie des molécules est d'abord rapidement chimisorbée sur la surface (entre quelques secondes et plusieurs minutes) : la couche atteint près de 90% de son épaisseur finale et présente déjà un bon degré global d'organisation. Le processus est ensuite complété par l'adsorption de molécules supplémentaires entraînant, sur une durée allant de quelques heures à plusieurs jours, une réorganisation progressive de la monocouche sur base de l'optimisation des interactions interchaînes et de la densification du film jusqu'à obtention d'une configuration finale stable, ordonnée et compacte [102-104].

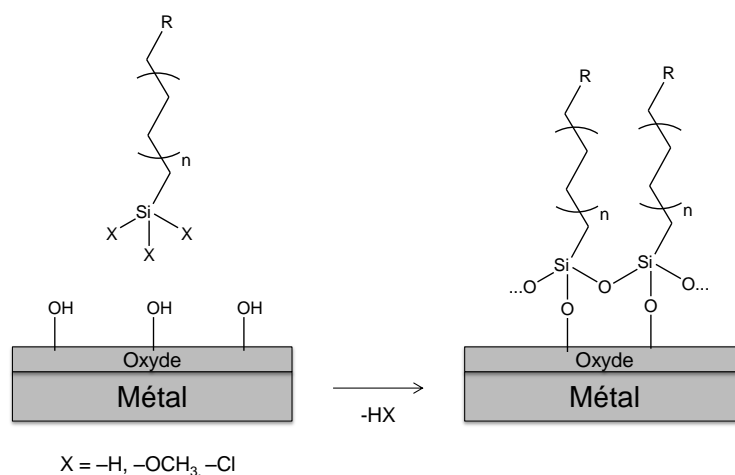
En fonction du type de substrat considéré, le choix du groupe réactif se révèle très souvent crucial dans l'optique de former une monocouche particulièrement adhérente et organisée. Plusieurs fonctions ont ainsi été étudiées dans le cadre d'un greffage sur une surface métallique. Les composés de type **organothiols** R-SH sont les plus répandus à cet égard, tant pour des métaux nobles (Au, Pt) que pour des métaux oxydables (Cu, Zn, Ni, ...) [105-110]. Le mécanisme de greffage (Figure 1.16a) implique toutefois un substrat sous forme métallique (d'état d'oxydation égal à 0), ce qui peut se révéler incommode voire inapproprié pour de nombreuses plateformes, en particulier celles pour qui la présence d'une couche d'oxyde(s) en extrême surface est primordiale en matière de passivation (ce

qui est le cas pour de nombreux biomatériaux comme Ti, NiTi ou Ta). L'exploitation d'**organosilanes**  $R-SiX_3$  semble préférable avec les métaux et alliages oxydables étant donnée l'implication directe des oxydes de surface (via des groupements hydroxyles terminaux) dans le processus de formation des SAMs correspondantes (Figure 1.16b) [108, 109, 111-115]. L'ancrage de ces molécules, dépendant directement de la nature chimique de la tête réactive, suit généralement l'ordre réactionnel  $R-SiCl_3 > R-Si(OCH_3)_3 > R-SiH_3$ . Cependant, la libération d'espèces potentiellement nocives pendant l'étape d'hydrolyse (en particulier les ions  $Cl^-$  dans le cas d'alkyltrichlorosilanes) et la formation résiduelle d'îlots liée à une condensation latérale plus favorable par rapport au greffage proprement dit limitent quelque peu l'efficacité et l'intérêt des organosilanes en tant que éléments d'auto-assemblage moléculaire.

### (a) Organothiols



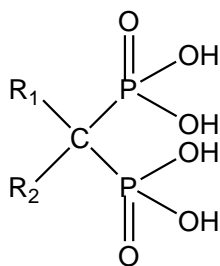
### (b) Organosilanes



**Figure 1.16.** Mécanisme de greffage de molécules d'organothiols (a) et d'organosilanes (b) sur surfaces métalliques.

Les composés de type **acides phosphoniques**  $R-P(=O)(OH)_2$  ont dès lors pu tirer leur épingle du jeu. Reconnus depuis plusieurs années comme étant d'excellents agents ligands et coordinants au vu de leur forte affinité chimique pour de nombreux éléments, ions et oxydes métalliques ( $Na(+I)$ ,  $Ca(+II)$ ,  $Al(+III)$ ,  $Ti(+IV)$ ,  $Ta(+V)$ , ...), ils font également preuve de

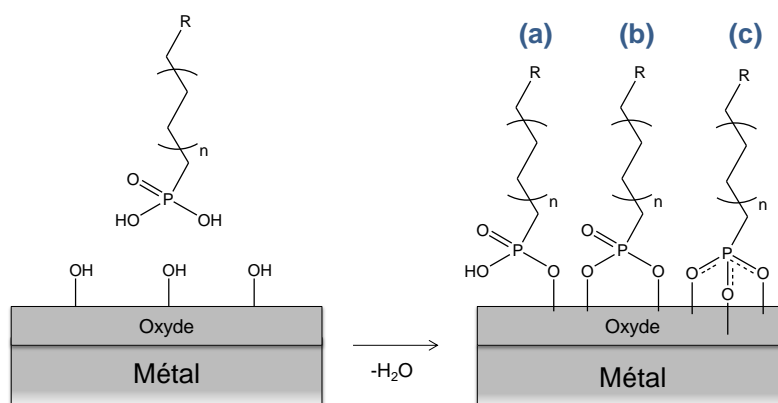
fortes capacités de résistance à l'hydrolyse et à l'homocondensation de par la force et la stabilité des liaisons P–O–M générées [111, 116-121]. Ces composés phosphonates se voient dès lors impliqués dans de nombreuses fonctions et réactions (bio)chimiques, notamment en biologie et en médecine en tant qu'agents antibactériens, anticancérigènes et anti-HIV, ou encore comme vecteurs thérapeutiques pour des maladies osseuses. Les molécules de type bisphosphonique, comportant deux groupements phosphoniques sur un même atome de carbone et formant de la sorte une liaison P–C–P particulièrement solide (Figure 1.17), sont ainsi utilisées dans le traitement de l'ostéoporose et d'autres troubles de la résorption osseuse [119, 121-123].



**Figure 1.17.** Structure des bisphosphonates ;  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupements fonctionnels divers (–H, –OH, – $\text{NH}_2$ , – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , ...).

Leurs caractéristiques intrinsèques favorisent leur utilisation en tant qu'éléments d'auto-assemblage moléculaire sur métaux (Al, Cu, Ti, Ni, ...) et alliages (acier, Phynox, NiTi, ...) : la modification est réalisée dans des gammes de concentrations en général assez faibles (de l'ordre du millimolaire) en milieu aqueux ou organique (éthanol, acétonitrile, ...) [118, 121, 124-127]. Le mécanisme d'ancrage (Figure 1.18) engage une réactivité de type acide-base entre la fonction phosphonique et les groupements hydroxyles présents en surface de la couche d'oxyde métallique, ce qui génère des liens P–O–M à l'interface entre la plateforme et l'environnement extérieur. Trois modes de greffage – mono- (Figure 1.18a), bi- (Figure 1.18b) ou tridentate (Figure 1.18c) – sont répertoriés dans la littérature [120, 121, 128, 129] : ils dépendent principalement du type de substrat impliqué, mais peuvent aussi évoluer en fonction du temps de modification total [130]. La stabilité générale des SAMs ainsi que leurs propriétés barrière dépendent de plusieurs paramètres, notamment le solvant, la température et le pH de la solution ainsi que la présence éventuelle d'ions « intrus » (entre autres les phosphates), la durée de modification, la nature exacte du substrat ou encore le caractère compact et ordonné de la monocouche, directement influencé par l'encombrement stérique des groupements ancreurs et terminaux [118, 121].

## Acides organophosphoniques

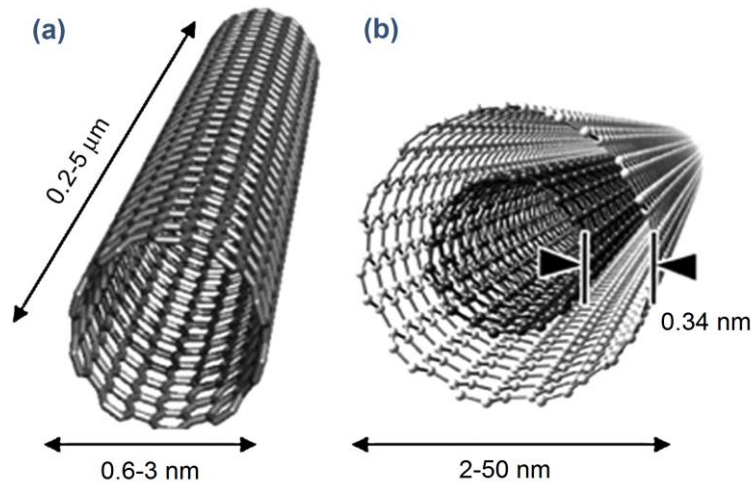


**Figure 1.18.** Mécanisme de greffage mono- (a), bi- (b) et tridentate (c) de molécules d'acides organophosphoniques sur surfaces métalliques.

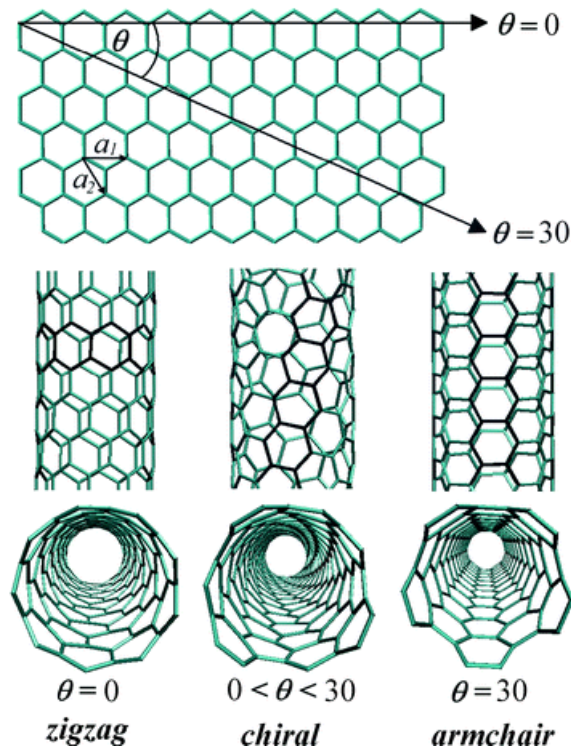
En plus d'influencer l'organisation de l'assemblage moléculaire, la sélection judicieuse du groupe terminal permet en outre de conférer au matériau modifié une fonctionnalité spécifique dans une perspective appliquée. Dans le cadre particulier de cette étude, l'intérêt s'est porté sur l'introduction de fonctions chimiques favorisant la croissance d'hydroxyapatite en surface des plateformes métalliques à travers la captation d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  : peuvent ainsi être envisagés des groupements de type  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ , voire une ou plusieurs autres fonctions phosphoniques  $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$  [131-133].

### 1.3.3. Les nanotubes de carbones et les matériaux composites

Depuis leur découverte en 1991 par l'équipe de S. Iijima [134, 135], les **nanotubes de carbone** suscitent un intérêt et un engouement considérables dans le milieu de la recherche comme dans l'industrie. Ils constituent, au même titre que le graphite et le diamant, une forme allotropique du carbone apparentée aux fullerènes (« nanosphères de carbone »). Leur structure consiste en un enroulement sur elle(s)-même(s) d'une ou plusieurs feuilles de graphène pour former un cylindre aux dimensions nanométriques : on parle de nanotubes **monoparois** (*Single-Walled Carbon Nanotubes* – SWCNTs ; Figure 1.19a) et **multiparois** (*Multi-Walled Carbon Nanotubes* – MWCNTs ; Figure 1.19b), de diamètre respectivement compris entre 0.6 et 3 nm pour les premiers et entre 2 et 50 nm pour les seconds (avec un espace de 0.34 nm entre les feuillettes). Leur longueur native étant de l'ordre du micron, les nanotubes font état d'un rapport diamètre/longueur d'environ 100, ce qui permet de les considérer comme des objets unidimensionnels. En fonction de l'angle d'enroulement des feuilles de graphène, compris entre 0 et 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal, on distingue les CNTs de type **zigzag**, **chiral** et **chaise** (ou *armchair*) (Figure 1.20) [134-140].



**Figure 1.19.** Structure et dimensions des nanotubes monoparois – SWCNTs (a) et des nanotubes multiparois – MWCNTs (b) [135, 141].



**Figure 1.20.** Représentation des trois types de nanotubes de carbone en fonction de l'angle d'enroulement de la feuille de graphène : zigzag, chiral et armchair [142].

De par leur filiation structurale avec le graphite, leur nature tubulaire et leur diamètre nanométrique, les CNTs présentent des propriétés mécaniques, électriques et physico-chimiques littéralement exceptionnelles. Celles-ci sont également fortement influencées par le processus de fabrication – par arc électrique, ablation laser ou réacteur solaire à haute température, par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (en anglais *Catalytic Chemical Vapour Deposition* ou CCVD) à basse température – et la méthode de purification – filtration physique et/ou chimique – exploités [135-140]. De manière succincte, elles impliquent :

- une très forte résistance mécanique, avec un module de Young (dans la direction axiale) de l'ordre du TPa, soit 6 fois plus que l'acier pour une densité 4 fois moins importante (1.3-1.4 [143] contre 7.8 [144]) ;
- une importante conductivité électrique (fonction de l'enroulement des feuillets), se traduisant par une très faible résistivité (de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-6}$   $\Omega$  cm) et une très haute densité de courant (jusqu'à  $10^{10}$  A/cm<sup>2</sup>), ce qui fait d'eux des conducteurs métalliques ou des semi-conducteurs en fonction de leur structure et de leur diamètre ;
- une forte conductivité thermique comprise entre 1800 (MWCNTs) et 6000 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (SWCNTs), soit beaucoup plus importante que celle du cuivre (328-392 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [145]), de l'argent (429 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [146]) et du diamant naturel (2190 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [147]) ;
- une haute surface spécifique, allant de 200 (MWCNTs [148]) à 1000 m<sup>2</sup>/g (SWCNTs [149]) ;
- une réactivité chimique plus importante par rapport à un feuillet de graphène plan, se manifestant principalement au niveau des extrémités et des défauts structuraux sur leur paroi externe (liés aux mauvais appariements des orbitales  $\pi$  eux-mêmes causés par l'augmentation de la courbure) [150].

Leur exploitation fondamentale ou industrielle implique généralement leur incorporation en tant qu'éléments de renfort dans une matrice hôte (polymère, métal, céramique, ...), formant ainsi un matériau dit **composite** [136, 138, 140, 151, 152]. Etant donné leur forte capacité d'agglomération due à leur importante énergie de surface et aux interactions intertubes de type van der Waals et  $\pi$ - $\pi$  *stacking*, il est nécessaire de bien les disperser préalablement à leur utilisation, et ce plus particulièrement en phase liquide. Différentes approches sont décrites dans la littérature à ce propos : elles se basent sur la sélection d'un solvant approprié d'après la théorie des paramètres de solubilité de Hansen (parfois fastidieuse à mettre en pratique) [153, 154], sur l'incorporation de surfactants ou d'additifs polymères (souvent considérés comme impuretés et ne pouvant pas être éliminés *a posteriori*) [155-158], ou sur la modification chimique directe des parois extérieures des CNTs au niveau de leurs défauts (impliquant généralement un raccourcissement ainsi qu'un endommagement partiel de leurs propriétés mécaniques et électriques) [140, 156-159]. Dans ce dernier cas, différentes réactions menant à une fonctionnalisation covalente des CNTs ont été rapportées : halogénéation, cycloadditions, ozonolyse, additions nucléophiles et électrophiles, hydrogénation, ... La méthode la plus courante et la plus pratique repose généralement sur l'introduction à travers des traitements oxydants forts (typiquement des mélanges concentrés d'acides nitrique et sulfurique à haute température) de groupements fonctionnels oxydés (-OH, -C=O, -C(=O)OH) au niveau des sites défectueux sur leurs parois (externes). Ces dérivés oxydés, en particulier les alcools et les acides carboxyliques, peuvent en outre se voir transformer par le biais de réactions de chimie organique « classique » en fonctions chlorure d'acyle, ester, amide ou encore phosphate [156, 157, 160].

Grâce à leurs potentialités considérables, les domaines d'application actuels et futurs des nanotubes de carbones sont tout aussi vastes que diversifiés [137, 139, 161, 162] : automobile (peintures conductrices), aéronautique (ailes d'avions, trains d'atterrissage pour hélicoptères), composants électroniques (diodes, transistors, fils conducteurs, émetteurs miniatures), énergie (catalyse, stockage, captation, senseurs), textiles techniques (gilets pare-balles), équipements sportifs (raquettes de tennis, cadres de vélos, clubs de golf), ... Les secteurs biologiques et médicaux ne sont pas en reste : transport et relargage ciblés de médicaments, reconstruction nerveuse, détection et destruction de cellules cancéreuses, ... [163-166] Dans le contexte plus spécifique des applications orthopédiques, des études ont montré que les ostéoblastes et les ostéoclastes, cellules respectivement responsables des mécanismes de formation et de résorption osseuses, peuvent aisément s'attacher aux nanotubes de carbone, ceux-ci se montrant même capables d'améliorer leur activité globale et de permettre leur régénération. Ces observations ont été décrites et justifiées sur base d'un phénomène de **biomimétisme** entre la structure fibreuse des CNTs et la partie organique de la matrice osseuse, essentiellement constituée de collagène [167-170]. D'autres travaux ont également mis en évidence les capacités de renforts des CNTs lorsqu'ils sont inclus dans une matrice (synthétique) d'hydroxyapatite (partie inorganique de la matrice osseuse), rendant l'ensemble plus rigide et plus solide grâce à leur bon rapport longueur/diamètre et leurs propriétés mécaniques globales [169, 171, 172].

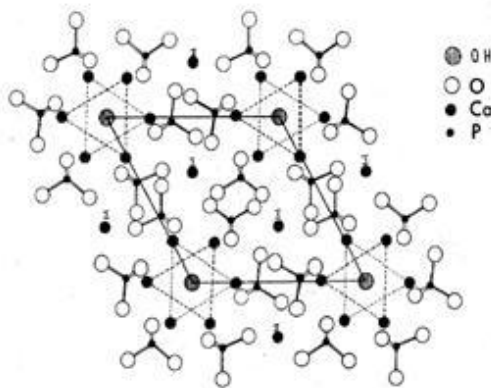
Si les bénéfices déjà reconnus et potentiels des nanotubes de carbone sont nombreux et diversifiés, d'aucuns soulignent également les dangers et risques liés à leur utilisation, en particulier sur le plan toxicologique avec trois voies d'exposition potentielles incriminées : l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané [139, 165, 166, 173, 174]. Plusieurs études correspondantes, principalement menées *in vitro*, ont de fait pointé du doigt un fort caractère insoluble et des effets cytotoxiques multiples et non-négligeables [139, 175]. Certaines précautions liées aux risques d'incendie et d'explosion seraient également à prendre. D'autres travaux se montrent toutefois plus conciliants, en insistant notamment sur leur caractère *a priori* non-biopersistant puisqu'ils se verraient biodégradés par la myéloperoxydase, enzyme produite par les globules blancs de type neutrophile [176]. Sujet controversé s'il en est au sein de la communauté scientifique et industrielle, la question de la toxicité et de la « dangerosité » des CNTs ne peut certes pas être minimisée, en particulier dans un tel contexte biomédical. Elle ne doit pas non plus, à notre sens, constituer un point de blocage irrémédiable, à condition d'assurer leur incorporation de manière forte, compacte et irréversible au sein d'un matériau matrice hôte approprié.



#### 1.4. La bioactivité osseuse : croissance d'hydroxyapatite et adhésion des cellules osseuses sur biomatériaux

En toute généralité, l'implantation de matériaux artificiels en tant que substituts ou soutiens orthopédiques implique non seulement un bon niveau de biocompatibilité vis-à-vis du corps humain, mais requiert aussi l'occurrence de propriétés ostéoinductrices et/ou ostéoconductrices plutôt marquées. En effet, avant qu'un biomatériau natif ou modifié ne puisse être exploité en tant qu'implant, ses aptitudes de bioactivité osseuse doivent être évaluées et validées au terme de multiples tests biochimiques réalisés aussi bien *in vitro* qu'*in vivo*. C'est pourquoi les quelques principes généraux sous-tendant ces protocoles d'évaluation sont sommairement présentés ici: nous introduirons ainsi les notions et particularités relatives aux tests de croissance d'hydroxyapatite à partir d'un milieu simulant le liquide physiologique ainsi qu'aux modes d'action, d'adhésion et de prolifération des principaux éléments cellulaires osseux en surface des différentes plateformes.

L'**hydroxy(l)apatite** (HAp) est une espèce minérale naturelle de formule brute  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , plus souvent décrite sous forme  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  pour indiquer que la maille cristalline (de nature hexagonale) est composée de deux unités (Figure 1.21). Il s'agit du dérivé hydroxylé de l'apatite : l'ion  $\text{OH}^-$  peut en effet être remplacé par une entité  $\text{F}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  pour donner respectivement lieu à la fluoroapatite ou à la chlorapatite. Constituant principal de la partie minérale de l'os (le rapport Ca/P de l'HAp pure est de 1.67 contre 1.37-1.87 dans le cas de l'os en raison de la présence d'ions additionnels et d'impuretés – Zn, Si,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), l'HAp peut y être présente jusqu'à environ 70% de sa masse sèche, les fibres de collagène (constituant la partie organique) et l'eau (entre 10 et 20%) complétant le tout [172, 177-180].



**Figure 1.21.** Structure de l'hydroxyapatite pure [181].

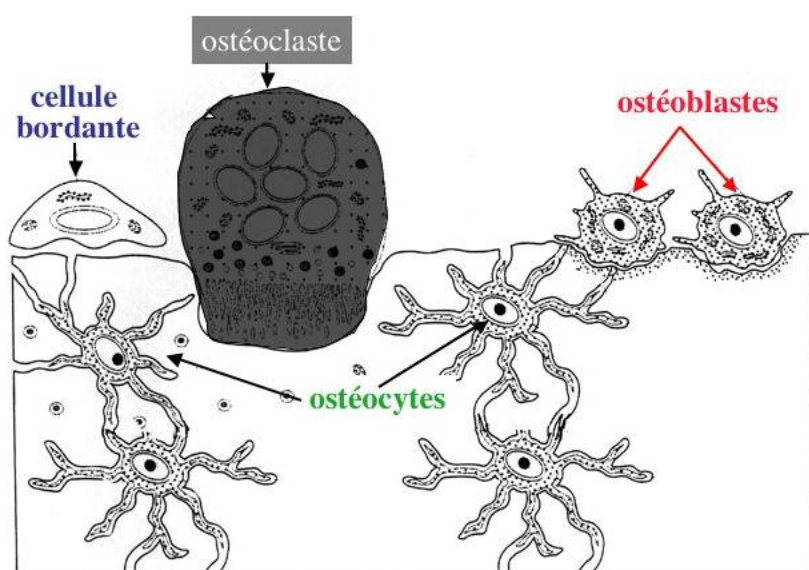
Il apparaît dès lors évident qu'un matériau d'implantation osseuse doit être capable d'interagir et de se lier fortement à la matrice osseuse hôte par le biais d'un processus spontané de formation d'HAp *in vivo* sur sa surface. En outre, il a également été démontré que celui-ci pouvait être reproduit *in vitro* au moyen d'une solution simulant le liquide physiologique (SLP) présentant une température, un pH et des concentrations en ions  $\text{Na}^+$ ,

$K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ , ... équivalentes à celles du plasma sanguin humain. Cette génération *in vitro* d'HAP peut dès lors être considérée comme une excellente méthode de prédiction et d'appréciation du degré de bioactivité osseuse de l'implant (futur) [83, 84, 177, 180, 182-185]. Différents milieux sont recensés dans la littérature en fonction des études et de leurs implications : en plus des constituants inorganiques typiques ( $CaCl_2$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $NaH_2PO_4$ , ...), ils peuvent contenir ou non certains éléments organiques spécifiques (alanine, acide aspartique, vitamine C, riboflavine, ...). Parmi les tampons phosphates salins (*Phosphate-buffered saline*, PBS), on mentionnera plus particulièrement le milieu SBF (*Simulated Body Fluid*), investigué par le groupe de T. Kokubo dès les années 1990 [83, 84, 182-184], ainsi que la solution de Hank (*Hank's Buffered Saline Solution* – HBSS) [177, 186, 187] (Table 1.6). Les caractéristiques de l'HAP formée peuvent être établies et discutées à partir des techniques physico-chimiques de surfaces « classiques » (XPS, MEB, AFM, DRX, FTIR, ToF-SIMS, EDX, ...), notamment sur des plateformes à base de Ti, NiTi et/ou Ta [18, 62, 84, 182].

Milieu	Concentration ionique (mM)							
	$Na^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$HCO_3^-$	$HPO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}$
Plasma sanguin	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.0	4.2	1.0	0.5
HBSS	142.0	5.8	0.8	1.3	145.0	4.2	0.8	0.8

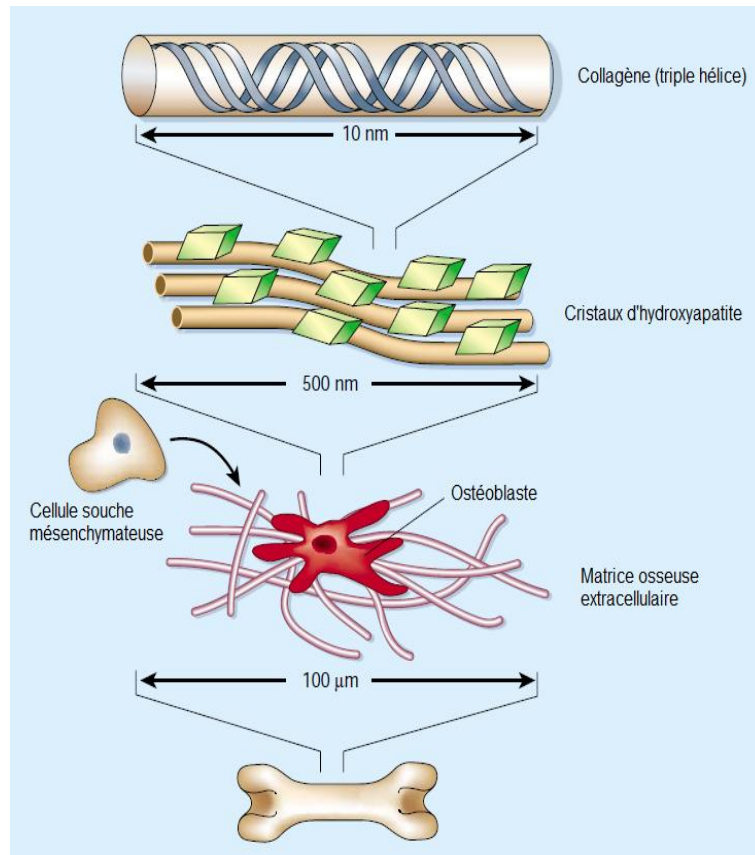
**Table 1.6.** Concentrations ioniques du plasma sanguin et des milieux simulant le liquide physiologique SBF et HBSS [177, 187].

Lorsqu'elle a lieu *in vivo*, la croissance d'HAP s'inscrit dans un ensemble de mécanismes sous-tendant la synthèse et/ou la réparation osseuse(s) à partir du biomatériau implanté. Ces processus sont initiés et régulés par l'action synergique et dynamique des différentes cellules osseuses, parmi lesquelles on distingue principalement les ostéoblastes, les ostéocytes et les ostéoclastes (Figure 1.22) [188].



**Figure 1.22.** Constituants cellulaires du tissu osseux [188].

- Les **ostéoblastes** synthétisent la partie non-minérale des os (ostéoïde), principalement composée de collagène, et prennent part à la minéralisation de la matrice osseuse en concentrant les ions calcium et phosphate pour générer l'HAp. Ils proviennent de la division et de la différenciation de cellules souches mésenchymateuses (de la moelle osseuse) sous l'induction de certains gènes et autres facteurs locaux et systémiques (Figure 1.23) [189, 190]. Entrent également en considération des « cellules bordantes », sortes d'ostéoblastes au repos susceptibles, si elles sont sollicitées, de redevenir actives.



**Figure 1.23.** Processus de croissance et d'organisation de la matrice osseuse [191].

- Les **ostéocytes** sont des dérivés d'ostéoblastes qui ont migré et ont été piégés dans des couches concentriques de tissu osseux qu'ils ont eux-mêmes produit. Ils conservent une activité de synthèse osseuse mais nettement plus modérée, et sont de fait considérés comme des cellules osseuses « matures ».
- Les **ostéoclastes** sont responsables du phénomène de résorption osseuse, nécessaire dans l'optique d'une adaptation de la structure de l'os aux contraintes biomécaniques auxquelles elle est confrontée.

Le tissu osseux se voit donc constamment réorganisé par l'action simultanée et conjointe des ostéoblastes et des ostéoclastes : un adulte en parfaite santé se trouvera dans une situation d'équilibre entre la résorption des os usés par les ostéoclastes et leur remplacement par des os nouveaux grâce aux ostéoblastes. L'expression et l'ampleur de ce

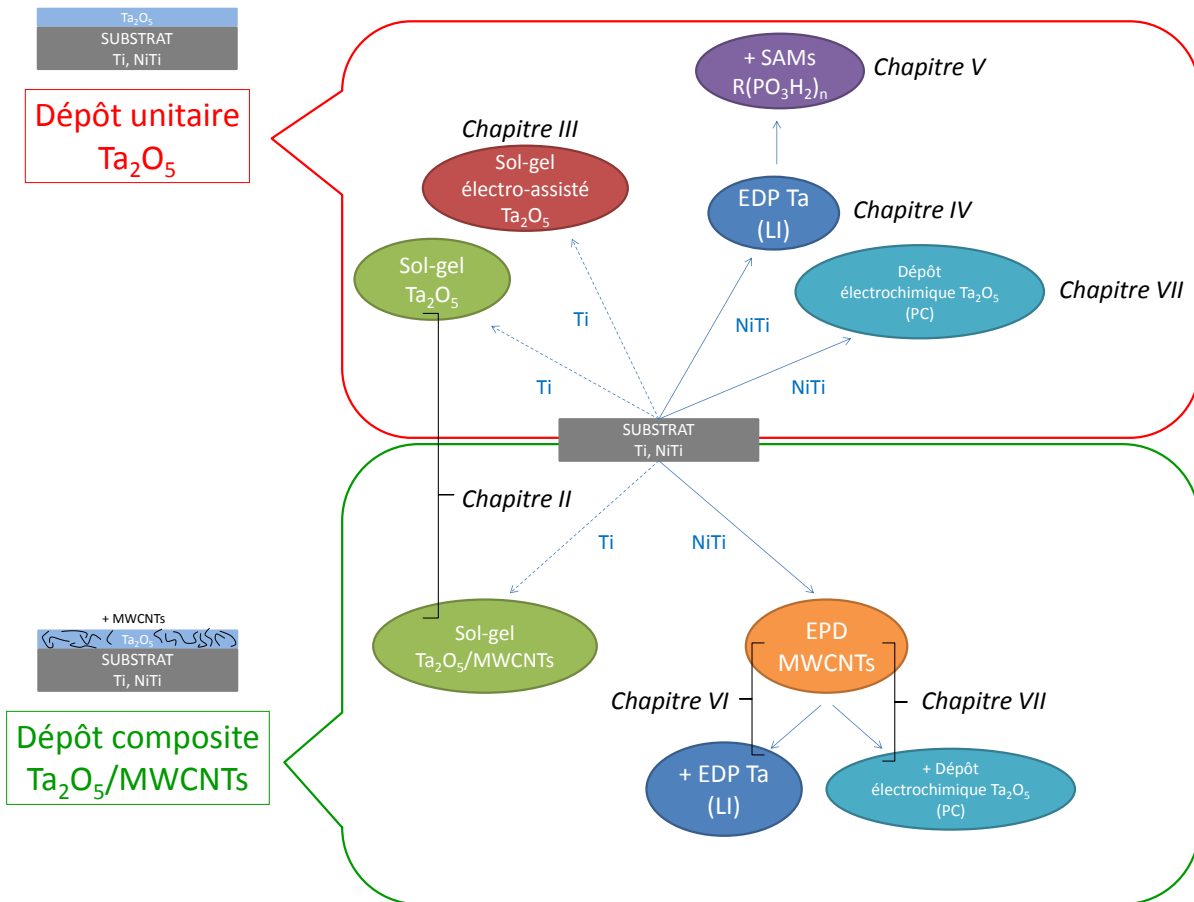
remodelage peuvent toutefois varier en fonction du contexte : un enfant en période de croissance verra ainsi ses ostéoblastes préférentiellement activés (de manière hormonale) pour favoriser la formation osseuse par rapport à la résorption [192], de même qu'une personne victime d'ostéoporose sera soumise à des traitements médicamenteux bloquant la dégradation de ses os par une activité trop importante des ostéoclastes [193, 194]. Lors de fractures, la régénération osseuse débute par un épanchement de sang dans la zone endommagée et une intervention de macrophages afin de limiter le risque d'infection. Les ostéoblastes sont ensuite activés et génèrent un cartilage intermédiaire avant de former la matrice osseuse proprement dite, traversée partiellement par des tissus mous non minéralisés. La régénération se termine alors par le processus de calcification et le développement de vaisseaux à travers les espaces vides du cartilage [195].

L'étude, la compréhension et la bonne mise en œuvre des processus d'adhésion, de prolifération et d'activation cellulaires à la surface de matériaux métalliques destinés à être implantés s'avèrent dès lors cruciales pour évaluer « primairement » leur bioactivité osseuse. De nombreux travaux, en particulier sur Ti, NiTi, Ta et CNTs, font intervenir différentes techniques physico-chimiques de caractérisation de surface : microscopie (MEB, MET, AFM, microscopie à immunofluorescence), électrochimie (CV, EQCM, SECM), tests enzymatiques (MTT, LDH, ALP), marquage radioactif (thymidine tritiée), ... [43, 89, 168, 196-201]

### **1.5. Objectifs et contenus de la thèse**

Dans sa globalité, ce travail vise donc à optimiser de manière contrôlée les propriétés bio-physico-chimiques de surfaces de titane et de Nitinol dans la perspective ultérieure d'utiliser les substrats générés en tant que biomatériaux orthopédiques (notamment comme implants osseux). L'idée générale consiste à combiner les excellentes caractéristiques massiques des matériaux plateformes aux propriétés de surface de différents revêtements se voulant à la fois minces, robustes et fonctionnels : en plus de consolider les aptitudes intrinsèques du Ti et du NiTi en termes de solidité mécanique, de protection contre la corrosion, de biocompatibilité et de bioactivité osseuse, ceux-ci devront permettre à terme d'amplifier significativement les interactions biochimiques et biomécaniques entre le (futur) biomatériau implanté et son environnement physiologique direct.

Comme on l'a vu, les différents traitements envisagés font intervenir concrètement trois éléments de modification de surface : une couche mince à base de tantale (sous forme oxydée Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), un film auto-assemblé de molécules d'acides phosphoniques (mono- et multifonctionnelles), et une incorporation de nanotubes de carbone fonctionnalisés à propos. La Figure 1.24 présente un organigramme reprenant l'ensemble des approches qui seront exploitées à cette fin dans le cadre de cette étude.



**Figure 1.24.** Organigramme des principales thématiques de recherche abordées au cours de ce travail de thèse.

Très sommairement, nous nous attacherons à concevoir deux types de films : les uns dits « unitaires » à base du seul  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (cadre rouge, haut de la Figure 1.24), les autres dénommés « composites » incluant le  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (matrice) et les MWCNTs (renforts) (cadre vert, bas de la Figure 1.24). Dans les deux cas, les couches à base de tantale seront tantôt préparées à partir de protocoles sol-gel « passifs » (Chapitre II) ou assistés par électrochimie (Chapitre III), tantôt générées par électrodéposition (EDP) en milieu liquide ionique (LI) (Chapitre IV) ou en milieu carbonate de propylène (PC pour *Propylene Carbonate*) (Chapitre VII). L'intérêt et l'impact d'une modification complémentaire par des monocouches auto-assemblées d'acides phosphoniques sera également abordé (Chapitre V), tout comme seront discutés les caractéristiques et les bénéfices d'un ancrage initial en surface de MWCNTs par dépôt électrophorétique (EPD) (Chapitre VI). Les chapitres détaillant les différents résultats expérimentaux collectés seront donc regroupés par méthodologie physico-chimique d'élaboration des revêtements : dans cette optique, ils seront chacun introduits par un bref état de l'art bibliographique afin d'en présenter succinctement les tenants et aboutissants respectifs.

A noter enfin que quelques tests de croissance *in vitro* d'hydroxyapatite seront ponctuellement menés afin d'évaluer de manière primaire les capacités ostéoinductrices des dépôts.

# Chapitre II

## Dépôt d'oxyde de tantale par sol-gel

---

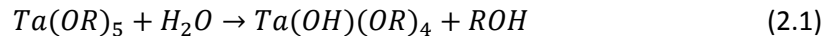
*Cette première partie de résultats expérimentaux est consacrée à la génération en surface de plateformes de titane de couches minces à base d'oxyde de tantale et de nanotubes de carbone fonctionnalisés, par le biais d'un procédé sol-gel.*

*Après avoir posé les principaux concepts théoriques, nous présenterons la méthodologie expérimentale retenue et discuterons de l'influence des différents paramètres pratiques sur la composition chimique, la morphologie et les autres propriétés de surface des revêtements.*

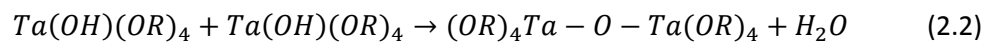
## 2.1. Principes et état de l'art

Le procédé *sol-gel* constitue l'une des méthodes physico-chimiques les plus utilisées et maîtrisées pour l'élaboration d'un matériau ou d'un revêtement à partir d'une suspension colloïdale de particules solides dans un solvant liquide (« *sol* »). Basé sur des cycles de réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces réactionnelles menant à la gélification et à la solidification du système (« *gel* »), il permet de synthétiser des composés de type oxyde inorganique avec un haut degré de contrôle sur l'homogénéité de composition et de structure du matériau produit. Les premiers travaux correspondants remontent aux années 1840-1860 où M. Ebelmen [202] et T. Graham [203] ont obtenu des gels de silice (SiO<sub>2</sub>) vitreux à partir d'une hydrolyse en milieu acide de l'orthosilicate de tétraéthyle Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (en anglais *tetraethyl orthosilicate* ou TEOS). La technique a ensuite été étendue à la préparation de matériaux céramiques jusqu'alors inaccessibles sous formes de poudres, et ce principalement à partir d'alkoxydes métalliques (Al, Ti, Zr, ...). Reconnue pour sa facilité d'application, son adaptabilité et sa versatilité, la méthode sol-gel est aussi bien exploitée pour préparer des matériaux « monolithiques » que pour générer des films minces en tant que revêtements de surfaces [204].

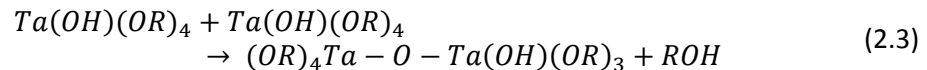
L'obtention par sol-gel d'un composé de type oxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est donc tout à fait envisageable. De manière purement conceptuelle, un précurseur alkoxyde de tantale de formule générale Ta(OR)<sub>5</sub> (où R est un groupement alkyle C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) est d'abord soumis à une réaction d'*hydrolyse* avec une molécule de solvant, généralement H<sub>2</sub>O ou un alcool (CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, ...) :



Les espèces réactives ainsi formées subissent ensuite des réactions de condensation avec libération d'une molécule d'eau :



ou élimination d'une molécule d'alcool :



avec la création de liens Ta–O–Ta (ou plus généralement métal–oxygène–métal) particulièrement forts et résistants. De la sorte, au terme de plusieurs cycles réactionnels « hydrolyse-condensation », une matrice solide, compacte et homogène de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est générée sous forme de gel.

Le dépôt de couches nanométriques d'oxydes métalliques, en particulier de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sur des surfaces solides a été étudié et développé dans de nombreux travaux avec des perspectives d'application à la fois spécifiques et variées : électrodes [205], matériaux

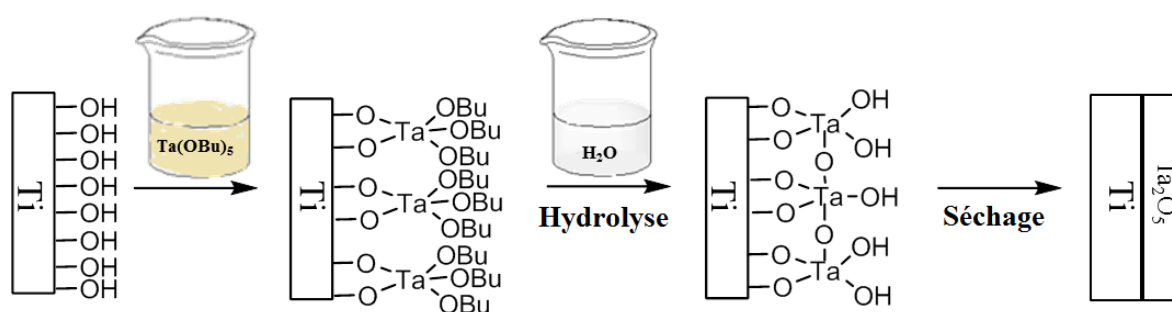
semiconducteurs et électrochromes [97, 206-208], nanoparticules et nanocomposites [209, 210], membranes [211], et bien entendu biomatériaux [212, 213].

D'un point de vue pratique, ces revêtements sont généralement obtenus ou par centrifugation (« *spin coating* »), avec étalement du sol sur le substrat par des mouvements de rotation rapides et réticulation du gel après évaporation du solvant, ou par trempage (« *dip coating* »), qui consiste simplement à immerger l'échantillon dans le mélange réactionnel et à l'en ressortir au terme d'un temps prédéterminé. La position et l'orientation de l'échantillon, ainsi que la vitesse et la technique d'insertion et de retrait, sont autant de paramètres clés dans l'optique d'obtenir des films homogènes, compacts et adhérents à la surface. De manière générale, quel que ce soit le procédé sélectionné, la microstructure du film va dépendre de l'étendue de la zone de contact des espèces en solution avec le substrat, ainsi que des cinétiques de condensation et d'évaporation pendant le dépôt [214].

Exploitée avec succès au sein du laboratoire CES depuis une dizaine d'années, la méthode sol-gel par *dip coating* est spécifiquement utilisée à l'occasion de cette étude en vue d'élaborer des revêtements minces à base de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur des surfaces de (cp)Ti [215-221].

## 2.2. Dépôt sol-gel d'oxyde de tantale sur titane

Le dépôt sol-gel d'un revêtement d'oxyde de tantale sur un substrat de titane pré-traité (par polissage mécanique et traitement UV-ozone, cf. Annexes) est réalisé selon 3 étapes (Figure 2.1) : (1) immersion de l'échantillon dans une solution contenant le précurseur alkoxyde métallique, ici le butoxyde de tantale  $\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_5$  ou  $\text{Ta}(\text{OBu})_5$ , adsorption de celui-ci sur le Ti et génération du réseau de liaisons Ti–O–Ta et Ta–O–Ta ; (2) transfert dans un bain d' $\text{H}_2\text{O}$  afin d'hydrolyser les groupements butoxy terminaux ; (3) séchage du film avec obtention finale d'une couche mince de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .



**Figure 2.1.** Schéma de principe du dépôt sol-gel d'une couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur Ti [219].

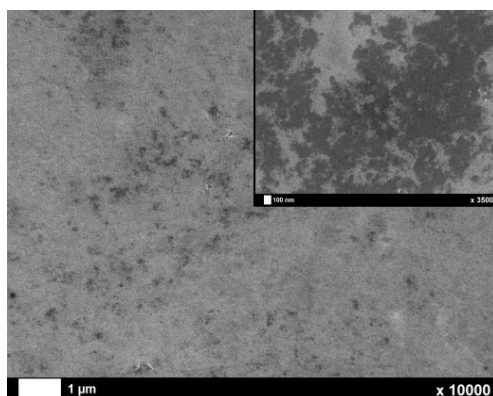
De multiples variantes de cette méthode de trempage, impliquant différents réactifs et conditions ajustables (concentrations, acidité, température, durée ...), sont décrites dans la littérature [96, 97, 205, 207, 209, 211, 213]. La nature exacte de la solution précurseur et des paramètres expérimentaux doit donc être déterminée et optimisée avec précaution, de surcroît dans une optique d'applicabilité biomédicale. En particulier, les substances



réactionnelles choisies doivent être biocompatibles et non toxiques en cas d'incorporation résiduelle dans les couches élaborées.

La composition précise de la solution de travail a été établie sur base des travaux réalisés au laboratoire CES [215-220] : 1.0 mL de  $\text{Ta}(\text{O}i\text{Bu})_5$  sont ajoutés goutte-à-goutte à un mélange de 4.0 mL d'éthanol absolu (solvant) et de 0.2 mL d'HCl (catalyseur acide), et sont maintenus sous agitation pendant 2 h. La solution est alors utilisée pour la modification des substrats de Ti (pré-traités) : ceux-ci y sont immergés durant 10 min, puis sont directement soumis à une étape d'hydrolyse dans un bain d' $\text{H}_2\text{O}$  pendant 10 autres min avant d'être finalement séchés pendant 3 min à  $300^\circ\text{C}$ . A noter que cette étude s'est spécifiquement concentrée sur le choix du catalyseur acide le plus approprié ainsi que sur les techniques optimales pour les étapes d'hydrolyse et de séchage. Ainsi, HCl s'est révélé être un meilleur candidat catalyseur que d'autres substances comme l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) dans l'optique de l'élaboration de dépôts plus adhérents et plus homogènes [96, 97, 216, 217, 219, 220]. Par ailleurs, une hydrolyse par trempage avec augmentation progressive du niveau d'eau dans le pot de modification, autrement dit une hydrolyse *graduelle*, s'est montrée plus rentable (moins de perte de matière en solution) par rapport à d'autres méthodes comme le dépôt d'une goutte d'eau sur la surface, l'immersion instantanée ou le recours à une atmosphère saturée en vapeur d'eau [97, 217-220]. Enfin, un séchage à haute température ( $300^\circ\text{C}$ ) s'est également avéré plus efficace qu'un séchage sous conditions ambiantes : un chauffage, même bref (3 min), permet en effet d'accroître la vitesse d'assèchement et de solidification du dépôt tout en renforçant sa densité [96, 97, 211, 219, 220].

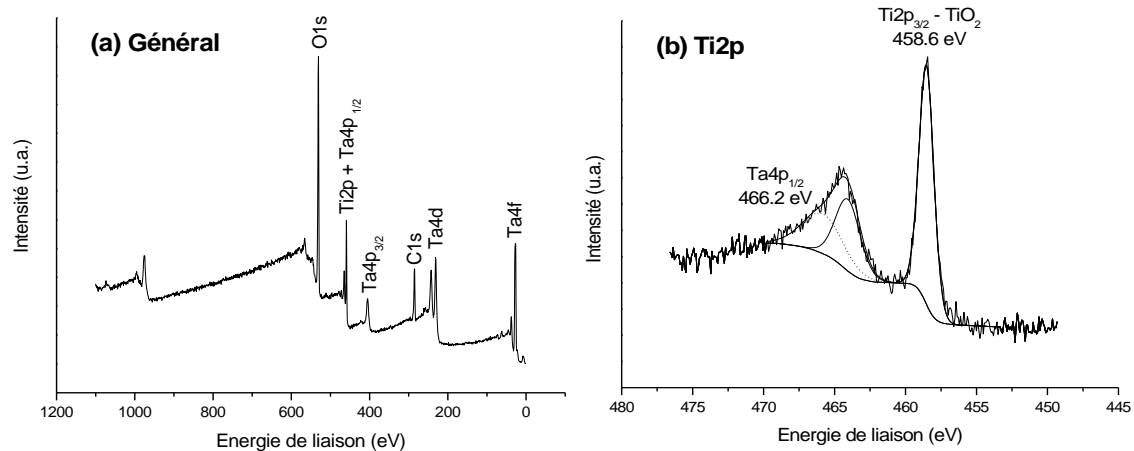
Une image MEB du dépôt ainsi formé est présentée à la Figure 2.2 : le film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  apparaît homogène sur l'ensemble de la surface et semble constitué de nanostructures relativement fibreuses particulièrement bien observées au niveau des extrémités des petites craquelures occasionnelles (encart sur la Figure 2.2).



**Figure 2.2.** Image MEB d'un revêtement de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé sur Ti par sol-gel.

Le spectre général XPS (Figure 2.3a) confirme bien la présence de tantale sous forme  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (signal  $\text{Ta}4f$  à 26.5 eV) à la surface du substrat de Ti. Celui-ci étant toujours détecté (signal  $\text{Ti}2p_{(3/2)}$  à 458.6 eV – Figure 2.3b), on peut considérer que l'épaisseur du film de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$

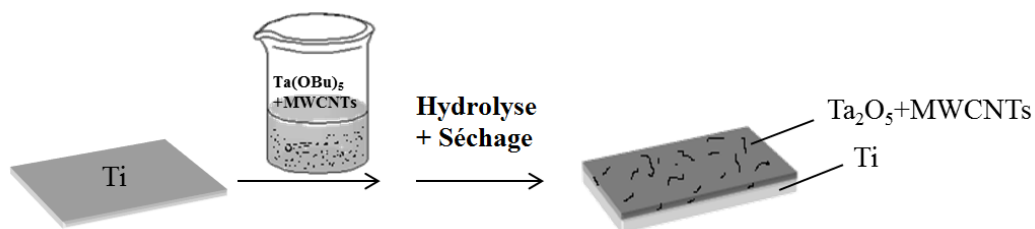
est inférieure à 10 nm (limite de détection maximale de l'XPS). Du point de vue quantitatif, un rapport Ta/Ti de 0.90 est mesuré.



**Figure 2.3.** Spectres XPS général (a) et Ti2p (b) d'un revêtement de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé sur Ti par sol-gel.

### 2.3. Dépôt sol-gel composite d'oxyde de tantale et de nanotubes de carbone sur titane

Afin de consolider les propriétés mécaniques des dépôts mais aussi de renforcer les interactions avec l'environnement extérieur (biomimétisme avec les fibres de collagène de la matrice osseuse), des nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) peuvent être incorporés au sein même de leur structure, de manière à former des couches composites  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{MWCNTs}$  à la surface du Ti. La mise en pratique du procédé sol-gel (Figure 2.4) est tout à fait semblable à celle développée dans le cas du  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  seul (cf. point 2.2), complétée par l'insertion et la dispersion des CNTs (8.0 mg) dans le mélange éthanol-acide chlorhydrique (par sonication pendant 30 min) au préalable de l'ajout du  $\text{Ta}(\text{OBU})_5$ . Les étapes suivantes (immersion, hydrolyse graduelle, séchage) restent inchangées.



**Figure 2.4.** Schéma de principe du dépôt sol-gel d'une couche composite de  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{MWCNTs}$  sur Ti [219].

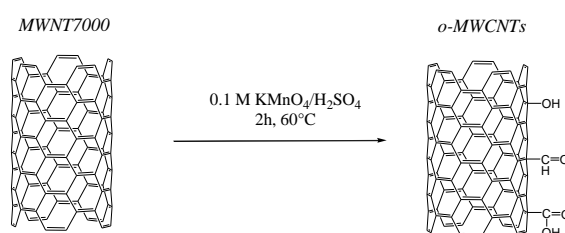
Un des paramètres importants, spécifiquement étudié ci-après, réside en la nature de la fonctionnalisation apportée aux MWCNTs. Celle-ci influence directement la qualité de dispersion des nanotubes dans la solution de travail ainsi que la nature et la force de l'interaction avec la matrice de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  générée par sol-gel.

### 2.3.1. Nanotubes oxydés (o-MWCNTs)

Comme explicité précédemment (cf. Chapitre I point 1.3.3), la méthode de fonctionnalisation de nanotubes de carbone la plus couramment exploitée et la plus efficace vise à introduire au niveau des sites défectueux sur la paroi des nanotubes des groupements oxydés ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ) par le biais d'une réaction d'oxydation. Ces fonctions ont pour rôle principal de permettre une meilleure solubilisation des MWCNTs dans le milieu précurseur, constitué ici d'éthanol absolu. Toutefois, de tels traitements oxydants ont également pour effet d'induire un raccourcissement des MWCNTs ainsi qu'une perte significative de leurs propriétés mécaniques et électriques. Il apparaît donc important d'optimiser les conditions pratiques d'oxydation des MWCNTs afin de permettre la génération d'un nombre important de fonctions oxydées sur leur surface externe sans entraîner des dommages trop conséquents. C'est pourquoi l'impact de différentes solutions réactionnelles sur la dispersion dans l'éthanol des MWCNTs fonctionnalisés est évalué : la nature du traitement oxydant, les réactifs mis en jeu, la durée et la température sont autant de paramètres considérés. Au regard des résultats (Table 2.1), on constate que seuls les MWCNTs soumis au mélange 0.1 M  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2 h se sont montrés solubles dans l'éthanol [219, 220]. Ce sont donc ces MWCNTs oxydés (dorénavant dénommés o-MWCNTs) qui sont considérés par la suite pour l'élaboration de couches composites  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{o-MWCNTs}$  sur Ti (Figure 2.5).

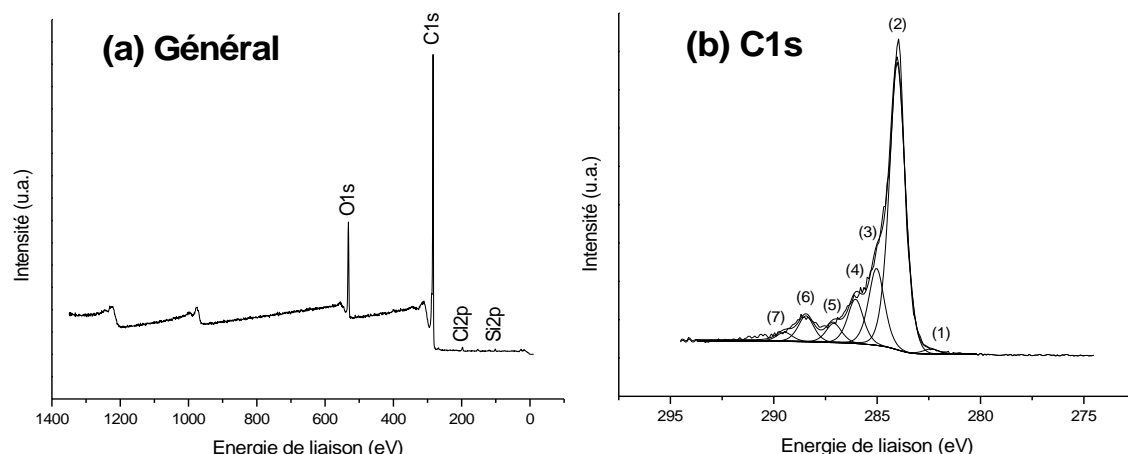
Conditions d'oxydation	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Durée (min)	Solubilité des o-MWCNTs dans l'éthanol absolu
<b>Air ambiant</b>	400	30	Non
	500	120	
		240	
		480	
<b>0.1 M <math>\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>	<b>60</b>	60	Non
		<b>120</b>	<b>Oui</b>
<b>0.2 M <math>\text{KMnO}_4/\text{NaOH}</math></b>	40	40	Non
	Reflux	120	
<b>6.5 M <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>	25	60	Non
	60	120	
		240	
<b>0.2 M <math>\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>	25	24 h	Non
	60		
	Reflux		

**Table 2.1.** Conditions expérimentales testées pour l'oxydation des MWCNTs.



**Figure 2.5.** Schéma réactionnel de la synthèse des o-MWCNTs.

Avant d'étudier plus en détail les caractéristiques de l'incorporation de ces o-MWCNTs dans la couche de  $Ta_2O_5$ , une analyse XPS de ceux-ci (Figure 2.6) confirme la présence de carbone et d'oxygène (signaux C1s et O1s sur le spectre général, Figure 2.6a) ainsi qu'une faible contamination ( $\leq 1\%$ ) en silicium et en chlore (signaux Si2p et Cl2p). L'observation approfondie du spectre du carbone C1s (Figure 2.6b) rend compte des différentes contributions (Table 2.2). Les MWCNTs sont spécifiquement identifiables à travers les contributions (2) et (7) (doubles liaisons caractéristiques et phénomène « shake-up »), tout comme le sont les fonctions oxydées introduites sur leur surface externe (4-6) [222, 223].

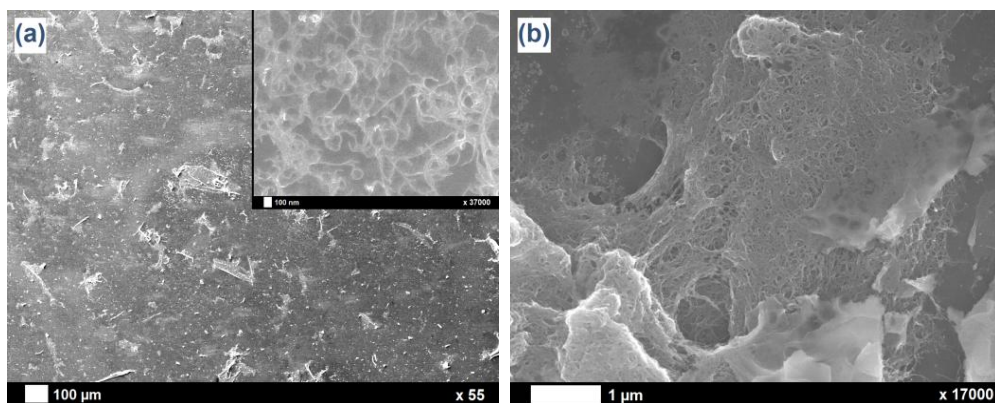


**Figure 2.6.** Spectres XPS général (a) et C1s (b) des o-MWCNTs.

Contribution	Energie de liaison (eV)	o-MWCNTs (%)
(1) Carbone	282.3	1.1
(2) $C=C_{MWCNTs}$	284.0	62.2
(3) C-C, C-H	285.0	15.8
(4) C-O	286.1	8.8
(5) C=O	287.1	4.2
(6) C(=O)O	288.4	5.4
(7) Shake-up	289.5	2.5

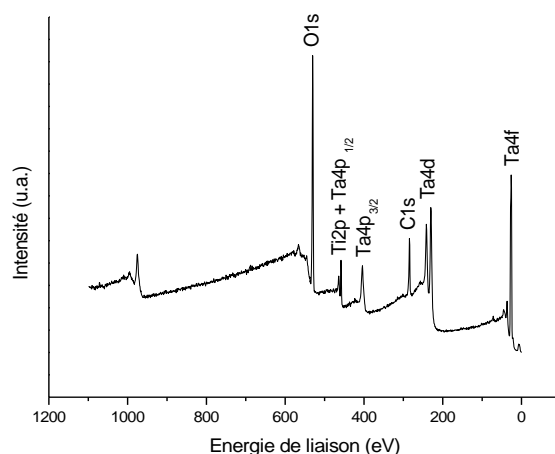
**Table 2.2.** Contributions du niveau de cœur C1s pour les o-MWCNTs.

La synthèse des revêtements composites  $Ta_2O_5$ /o-MWCNTs sur Ti par sol-gel sur base des conditions expérimentales précédemment décrites (8.0 mg o-MWCNTs + 4.0 mL  $CH_3CH_2OH$  + 0.2 mL HCl, immersion Ti 10 min, hydrolyse graduelle 10 min, séchage 300°C 3 min) aboutit dès lors à des couches homogènes et compactes, présentant des nanotubes à la fois inclus dans les dépôts et proéminents à la surface de ceux-ci (Figure 2.7a). Les o-MWCNTs paraissent structurés et entrelacés sous forme de « toiles d'araignées » (Figure 2.7b), et témoignent d'une incorporation substantielle et constante sur l'ensemble du film.



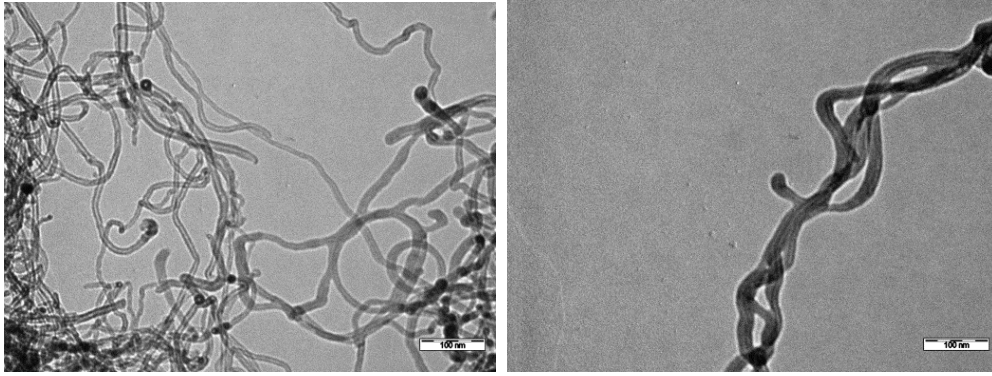
**Figure 2.7.** Images MEB d'un revêtement composite  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{o-MWCNTs}$  déposé sur Ti par sol-gel.

Au niveau de la composition chimique, la génération en surface du Ti de la couche composite  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{o-MWCNTs}$  est bien vérifiée par XPS (spectre général à la Figure 2.8). A noter que le rapport Ta/Ti augmente significativement par rapport au dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  seul (« *pristine* ») puisque sa valeur passe de 0.90 à 2.90. Cela montre de manière évidente que l'addition de nanotubes de carbone dans le milieu sol-gel est extrêmement bénéfique à la fois pour stabiliser la solution de travail et pour consolider la couche d'oxyde de tantale formée à la surface du substrat de titane. Lorsque des o-MWCNTs sont introduits dans le milieu, la présence en surface de ceux-ci de groupements hydroxyles et carboxyliques suffit à générer *per se* une matrice dense de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  dans laquelle les o-MWCNTs sont fortement incorporés via des liaisons  $\text{C}_{\text{MWCNTs}}-\text{O}-\text{Ta}$  particulièrement solides et résistantes [217].



**Figure 2.8.** Spectre XPS général d'un revêtement composite  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{o-MWCNTs}$  déposé sur Ti par sol-gel.

Cependant, des images MET des o-MWCNTs après grattage du dépôt (Figure 2.9) font état d'un mélange de nanotubes nus et recouverts (avec une épaisseur d'enrobage par  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  globalement comprise entre 5 et 10 nm), ce qui indique que le degré d'accrochage de l'oxyde de tantale sur les nanotubes n'est pas encore optimal.

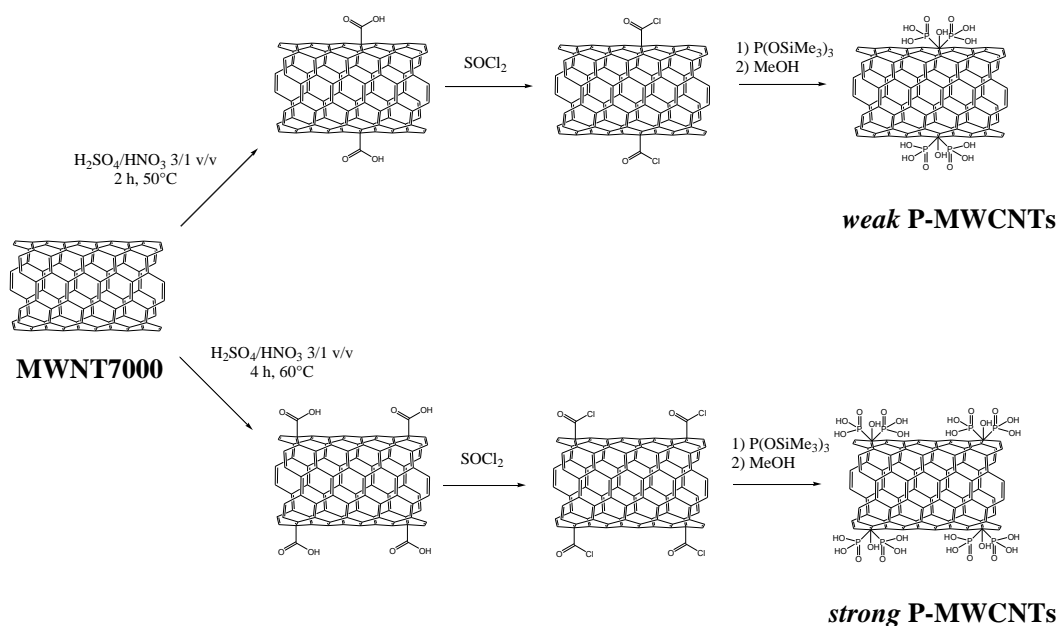


**Figure 2.9.** Images MET de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/o-MWCNTs après grattage de la surface de Ti.

### 2.3.2. Nanotubes modifiés « phosphoniques » (P-MWCNTs)

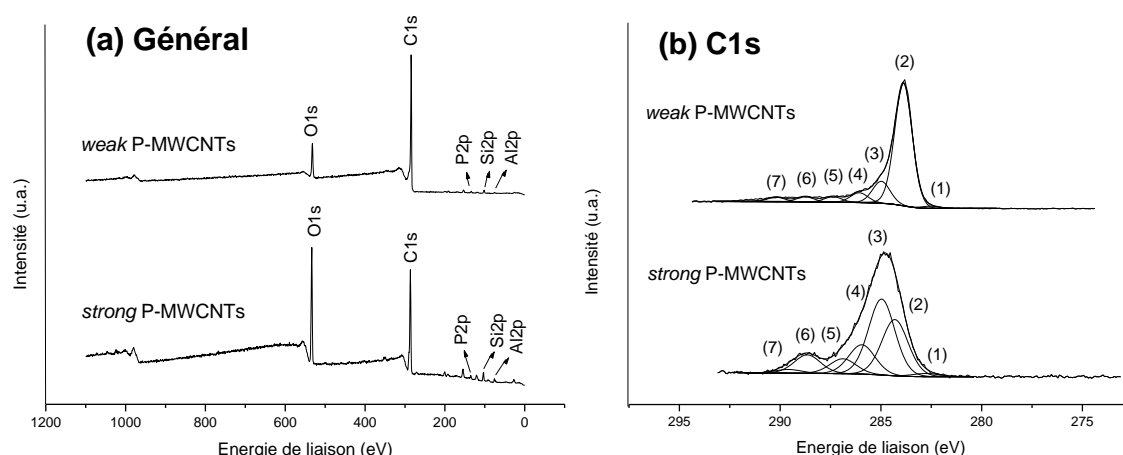
Afin de promouvoir efficacement la formation d'un enrobage adhérent, compact et homogène de la surface des MWCNTs par le Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'opportunité d'insérer au niveau de leur paroi externe des groupements fonctionnels de type acide phosphonique ( $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ ) s'avère particulièrement intéressante : en effet, comme précisé auparavant (cf. Chapitre I point 1.3.2), les acides phosphoniques présentent une forte affinité pour le tantale métallique et oxydé [224]. Plusieurs exemples d'insertion de fonctions phosphoniques à la surface de nanotubes de carbones sont décrits dans la littérature : réaction de l'acide phosphonique 2-aminoéthyle, du diéthyle(hydroxyméthyle)phosphonate et du diéthyle(4-aminobenzyle) phosphonate sur des dérivés de groupements  $-\text{CO}_2\text{H}$  de SWCNTs et MWCNTs oxydés [171, 225, 226], attachement de l'acide phosphonique aminopropyle sur des SWCNTs fluorés [227], ou encore accrochage via interactions  $\pi$ - $\pi$  *stacking* de l'acide phosphonique méthyle-1 naphthalène sur SWCNTs et MWCNTs bruts [228]. L'approche envisagée ici propose de lier de façon covalente des groupes bisphosphoniques ( $-\text{CR}(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ ) sur des MWCNTs selon une procédure initialement rapportée par les groupes de M. Lecouvey [229] et G. Lecollinet [230] : des fonctions  $-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$  sont d'abord générées en faisant réagir  $\text{SOCl}_2$  sur les fonctions  $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  de MWCNTs oxydés, pour être ensuite converties en groupements  $-\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$  par réaction avec  $\text{P}(\text{OSiMe}_3)_3$  (Figure 2.10) [221]. Cette procédure spécifique de fonctionnalisation de nanotubes de carbone présente un intérêt et une potentialité notables étant donné le haut degré de stabilité et de résistance des liaisons  $\text{C}_{\text{MWCNTs}}-\text{P}$  directement présentes à la surface des MWCNTs vis-à-vis de réactions d'hydrolyse chimique, de décomposition thermique ou de photolyse dans différents milieux réactionnels, y compris celui exploité ici pour le procédé sol-gel. En outre, la manipulation permet d'introduire de façon originale deux groupements  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  par point d'ancrage : à notre connaissance, la génération directe de liens covalents  $\text{P}-\text{C}_{\text{MWCNTs}}-\text{P}$  sur la paroi externe de MWCNTs n'avait jamais été obtenue ni décrite auparavant. Enfin, la méthodologie utilisée se révèle assez simple et requiert des conditions pratiques relativement douces par rapport à d'autres méthodes de fonctionnalisation. Deux types de MWCNTs « phosphonique » (P-MWCNTs) sont préparés et exploités pour l'occasion (Figure 2.10) : les uns « faiblement modifiés » (*weak* P-MWCNTs), les autres « fortement modifiés » (*strong* P-

MWCNTs). Le degré de fonctionnalisation est directement lié à l'intensité du traitement oxydant initial des MWCNTs dans le milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  3/1 v/v : 2 h à 50°C pour les *weak* P-MWCNTs et 4 h à 60°C pour les *strong* P-MWCNTs.



**Figure 2.10.** Schéma réactionnel de la synthèse des *weak* P-MWCNTs (haut) et des *strong* P-MWCNTs (bas).

La nature chimique des deux types de P-MWCNTs est établie par les analyses XPS, avec la détection sur le spectre général (Figure 2.11a) des signaux C1s, O1s et P2p caractéristiques des modifications de surface, ainsi que les pics Si2p et Al2p liés à de faibles contaminations. La présence de groupements  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  sur les MWCNTs est confirmée dans les deux cas par la valeur de l'énergie de liaison du signal P2p, soit 133.6 eV. Les rapports P/C renseignent quant à eux de la quantité de fonctions phosphoniques greffées : celle-ci s'avère plus importante sur les *strong* P-MWCNTs ( $\text{P/C} = 0.024$ ) que sur les *weak* P-MWCNTs ( $\text{P/C} = 0.010$ ). Le taux de modification des MWCNTs par les groupes  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  dépend donc bien de la force du traitement oxydant initial. Quant aux contributions du niveau de cœur C1s (Figure 2.11b et Table 2.3), elles permettent de mettre en évidence les différences entre les *weak* et les *strong* P-MWCNTs. De par un traitement oxydant plus intense, ces derniers ont été plus endommagés et raccourcis, d'où une diminution des contributions (2) et (7) propres aux MWCNTs. À l'inverse, l'accroissement des contributions (4-6) témoigne d'un degré d'oxydation plus important, et donc d'un taux de fonctionnalisation finale par  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  plus élevé [222, 223, 231].



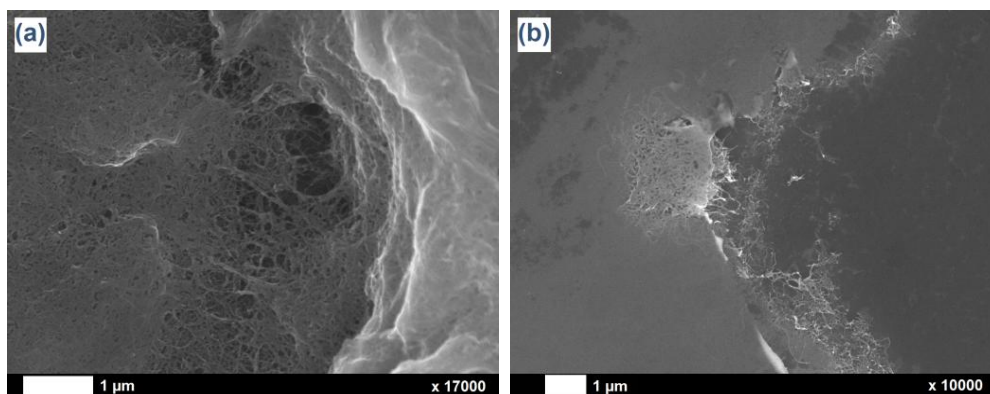
**Figure 2.11.** Spectres XPS général (a) et C1s (b) des *weak* P-MWCNTs (haut) et des *strong* P-MWCNTs (bas).

Contribution	Energie de liaison (eV)	<i>weak</i> P-MWCNTs (%)	<i>strong</i> P-MWCNTs (%)
(1) Carbure	282.7	1.3	1.6
(2) C=C <sub>MWCNTs</sub>	284.1	71.5	27.9
(3) C-C, C-H	285.0	12.8	37.6
(4) C-O, C-P	286.1	5.7	14.6
(5) C=O	287.2	3.2	7.4
(6) C(=O)O	288.8	3.0	9.1
(7) Shake-up	289.9	2.5	1.8

**Table 2.3.** Contributions du niveau de cœur C1s pour les *weak* P-MWCNTs et les *strong* P-MWCNTs.

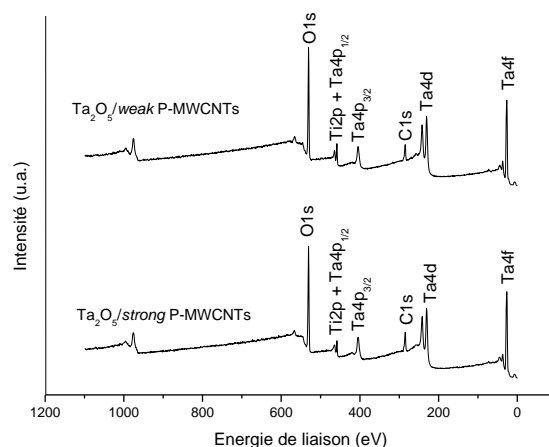
A ce stade, l'addition des P-MWCNTs (*weak* et *strong*) à la solution de travail et leur dépôt sur les substrats de Ti par sol-gel peuvent être réalisés de manière similaire au cas des o-MWCNTs (cf. point 2.3.1). Les caractérisations par MEB révèlent une première dissonance entre les deux types de P-MWCNTs : là où les couches composites à base de *weak* P-MWCNTs font état, comme avec les o-MWCNTs, d'un entrelacement régulier des nanotubes en « toiles d'araignée » et d'une incorporation importante et homogène dans l'ensemble du revêtement (Figure 2.12a), les *strong* P-MWCNTs apparaissent entremêlés en « pelotes de laine » massives et disparates (Figure 2.12b). Les différences dans les arrangements des nanotubes au sein du dépôt sont directement liées à la qualité de leur dispersion dans le sol (à base d'éthanol absolu) au cours du processus de formation des revêtements. Les *strong* P-MWCNTs, porteurs à la base d'un plus grand nombre de groupements oxydés sur leur surface, nécessitent en conséquence l'utilisation de solvants plus polaires (par exemple H<sub>2</sub>O) pour aboutir à une meilleure dispersion dans la solution de travail, et donc dans le film. Les *weak* P-MWCNTs, synthétisés à partir de MWCNTs plus faiblement oxydés, sont plus facilement dispersés dans l'éthanol et résultent donc en des incorporations plus homogènes dans le dépôt final [159].





**Figure 2.12.** Images MEB de revêtements composites  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{weak}$  P-MWCNTs (a) et  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{strong}$  P-MWCNTs (b) déposés sur Ti par sol-gel.

L'analyse XPS (Figure 2.13) confirme la présence de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (signal Ta4f à 26.5 eV), des nanotubes de carbone (signal C1s) et du substrat de Ti sous-jacent (signal Ti2p) pour les deux cas de dépôts composites. L'évolution du rapport atomique Ta/Ti est significative de la quantité de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposée en fonction du type de MWCNTs (Table 2.4) : là où une couche composite de  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{o-MWCNTs}$  témoigne d'une valeur de 2.90 (cf. point 2.3.1), leurs homologues à base de *weak* et de *strong* P-MWCNTs font respectivement état d'un rapport de 3.29 et 3.22, ce qui témoigne d'une adsorption de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  légèrement plus marquée. L'impact bénéfique des fonctions  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  en la matière, avec la formation d'un réseau de liens  $\text{C}_{\text{MWCNTs}}-\text{P}-\text{O}-\text{Ta}$  particulièrement forts à la surface du Ti, est bel et bien démontré. Une observation plus poussée des rapports  $\text{C}=\text{C}_{\text{MWCNTs}}/(\text{Ti}+\text{Ta})$  confirme la propension des groupements phosphoniques à attirer plus fortement le tantale sur les nanotubes de carbone (Table 2.4) : les valeurs varient de 0.53 avec les o-MWCNTs à 0.21 et 0.14 avec les *weak* P-MWCNTs et les *strong* P-MWCNTs (respectivement). Cette diminution témoigne d'une réduction progressive du nombre de MWCNTs incorporés dans le dépôt, elle-même liée à la rapidité de « captation » du tantale : plus l'effet attracteur est fort, plus l'incorporation des nanotubes dans le dépôt est rapidement complétée (d'où la baisse du rapport  $\text{C}=\text{C}_{\text{MWCNTs}}/(\text{Ti}+\text{Ta})$ ).

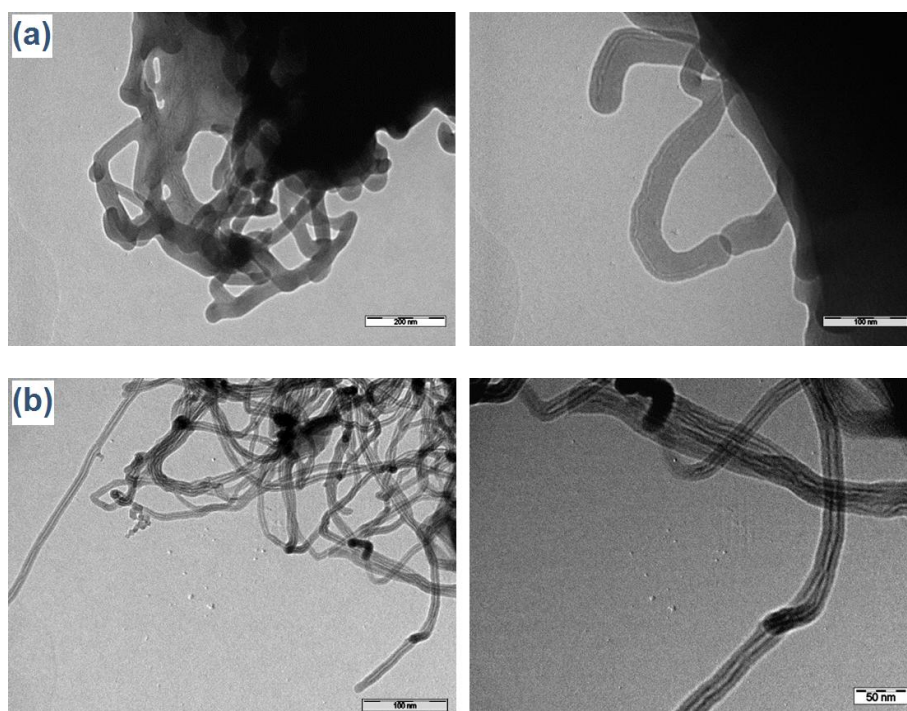


**Figure 2.13.** Spectres XPS généraux de revêtements composites  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{weak}$  P-MWCNTs (haut) et  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{strong}$  P-MWCNTs (bas) déposés sur Ti par sol-gel.

Dépôt	Ta/Ti	$C=C_{\text{MWCNTs}}/(Ti+Ta)$
<i>Pristine</i> Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.90	//
Composite Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / <i>o</i> -MWCNTs	2.90	0.54
Composite Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / <i>weak</i> P-MWCNTs	3.29	0.21
Composite Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / <i>strong</i> P-MWCNTs	3.22	0.14

**Table 2.4.** Rapports XPS Ta/Ti et  $C=C_{\text{MWCNTs}}/(Ti+Ta)$  mesurés pour des revêtements à base de Ta déposés sur Ti par sol-gel.

L'évaluation plus spécifique du degré d'enrobage des P-MWCNTs par Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> peut être menée à l'aide d'images MET de ces nanotubes après leur grattage de la surface de Ti (Figure 2.14). Les observations relatives aux *strong* P-MWCNTs (Figure 2.14b) sont similaires au cas des *o*-MWCNTs (cf. point 2.3.1) : certains nanotubes sont enrobés par une fine couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5-10 nm d'épaisseur) alors que d'autres restent apparemment non-recouverts. Cette situation est vraisemblablement liée au caractère « chaotique » de l'incorporation des *strong* P-MWCNTs (« pelotes de laine » volumineuses et disparates). A l'opposé, les *weak* P-MWCNTs apparaissent solidement ancrés dans des agrégats métalliques massifs et ne sont observés que sporadiquement au niveau de certaines extrémités des blocs de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, avec une épaisseur d'enrobage moyenne comprise entre 20 et 30 nm (Figure 2.14a).



**Figure 2.14.** Images MET de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*weak* P-MWCNTs (a) et de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*strong* P-MWCNTs (b) après grattage de la surface de Ti.

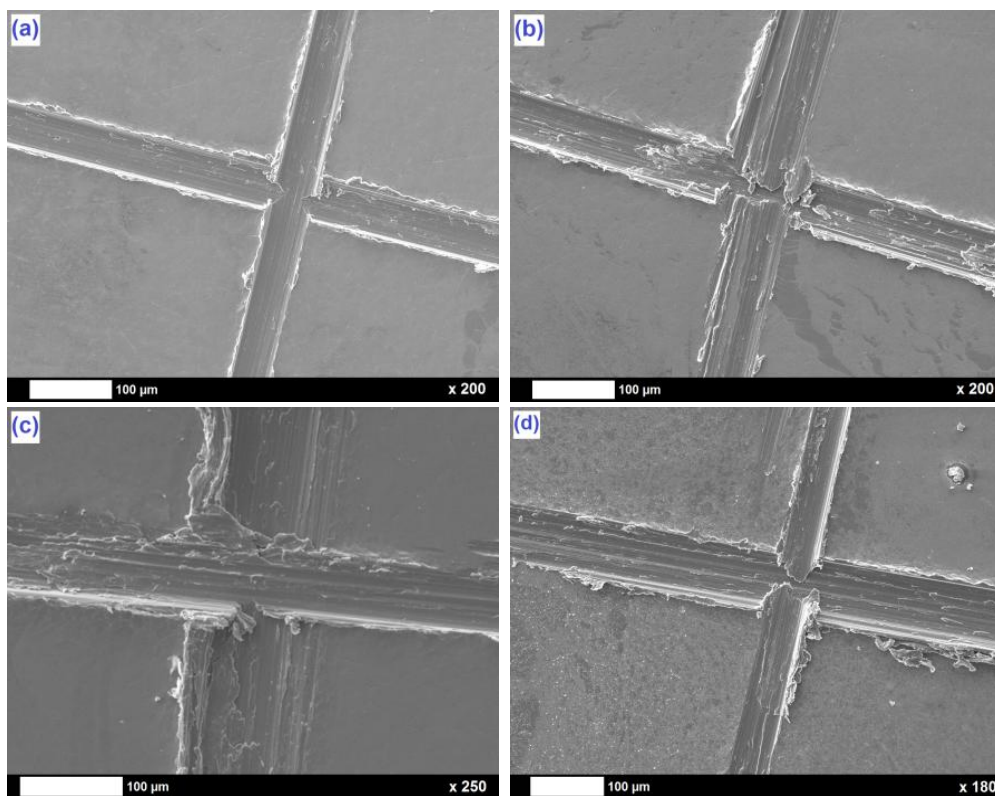
Ces résultats montrent donc qu'une fonctionnalisation des MWCNTs par des groupements acide (bis)phosphonique entraîne une plus forte captation du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par rapport à de simples fonctions oxydées, comme illustré par l'augmentation significative de l'enrobage sur les *weak* P-MWCNTs comparativement aux *o*-MWCNTs. La couverture plus

hétérogène et plus réduite observée pour les *strong* P-MWCNTs s'explique davantage par les faibles aptitudes de dispersion de ces nanotubes en solution : ceci démontre l'importance majeure de ce phénomène dans la préparation de revêtements composites à base de CNTs, et surtout son caractère prépondérant vis-à-vis notamment de la nature et du degré de leur fonctionnalisation.

## 2.4. Caractérisations complémentaires des revêtements

La constitution chimique et morphologique des 4 types de dépôts sol-gel sur Ti (*pristine* Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et composites Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/o-MWCNTs, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*weak* P-MWCNTs et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*strong* P-MWCNTs) ayant été déterminée et discutée, il convient à ce stade d'évaluer les échantillons quant à leurs autres propriétés de surface.

Un premier paramètre important est l'adhérence des revêtements sur le substrat de Ti : celle-ci est établie de manière qualitative à partir d'images MEB des surfaces soumises à un *peeling test*. Les observations correspondantes (Figure 2.15) confirment un bon caractère adhérent dans les 4 cas.



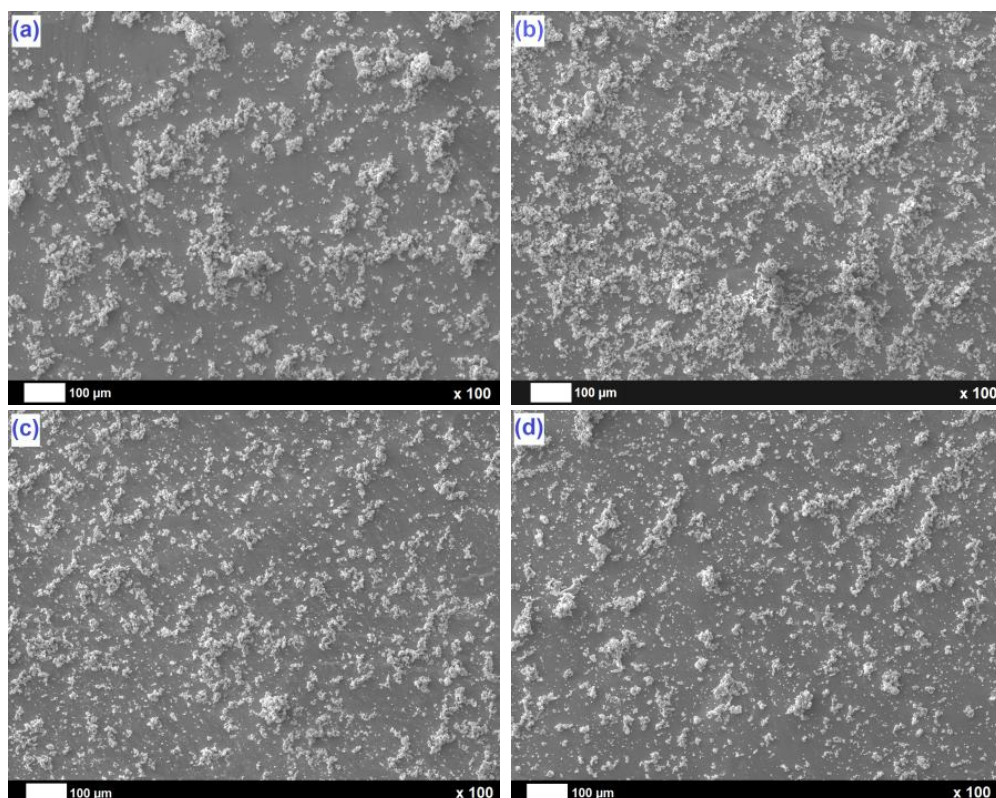
**Figure 2.15.** Images MEB après *peeling test* de revêtements de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/o-MWCNTs (b), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*weak* P-MWCNTs (c) et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*strong* P-MWCNTs (d) déposés sur Ti par sol-gel.

La rugosité  $R_t$  des surfaces est également mesurée par profilométrie mécanique (Table 2.5) : celle-ci passe de 5-6 nm pour un substrat de Ti massif à 40-50 nm pour les substrats de Ti recouverts. La présence d'un dépôt sol-gel à base de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entraîne donc une augmentation de la rugosité d'environ un facteur 10.

Echantillon	$R_t$ (nm)
Ti	5.5
Ti/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	41.1
Ti/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /o-MWCNTs	44.0
Ti/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / <i>weak</i> P-MWCNTs	48.6
Ti/ Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / <i>strong</i> P-MWCNTs	41.3

**Table 2.5.** Mesures par profilométrie mécanique de la rugosité moyenne de surfaces de Ti non-recouvertes et modifiées par des revêtements à base de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

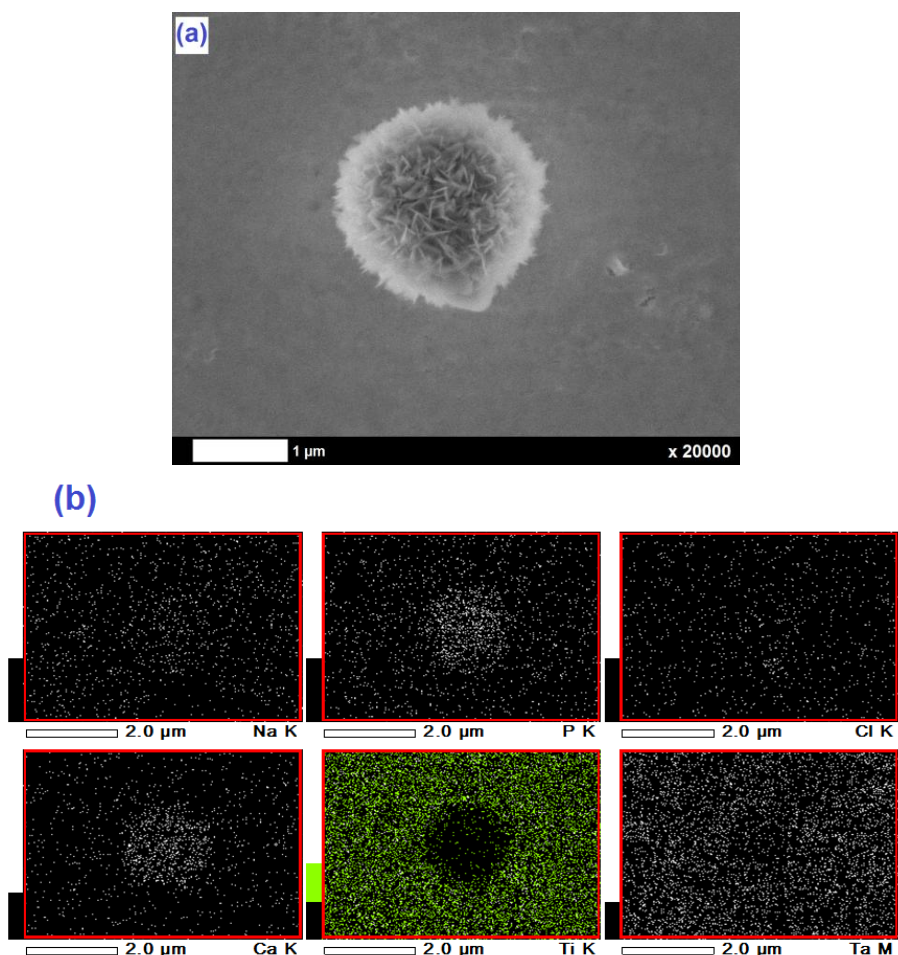
Enfin, l'étude spécifique de l'impact des revêtements et de leurs différents éléments constitutifs sur la bioactivité des surfaces, en particulier leur caractère ostéoinducteur, se révèle cruciale dans le but final d'une implantation en tant que biomatériau. La méthode expérimentale exploitée consiste en une immersion pendant un temps précis (ici 7 jours) des échantillons dans un milieu simulant le liquide physiologique – SLP (ou « *Simulating Body Fluid* » – SBF), soit concrètement une solution à température (37°C) et pH (7.25) physiologiques riche en ions calcium et phosphate, afin d'encourager la nucléation et la croissance de cristaux d'hydroxyapatite (HAp) Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> à la surface des différents substrats (cf. Introduction point 1.4) [184]. Une observation de ceux-ci par MEB confirme le dépôt d'un ensemble relativement dense et uniforme d'agrégats, et ce de manière plutôt indifférenciée sur les 4 types d'échantillons (Figure 2.16).



**Figure 2.16.** Images MEB de films d'HAp déposés sur des substrats de Ti recouverts de couches de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/o-MWCNTs (b), Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*weak* P-MWCNTs (c) et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/*strong* P-MWCNTs (d).



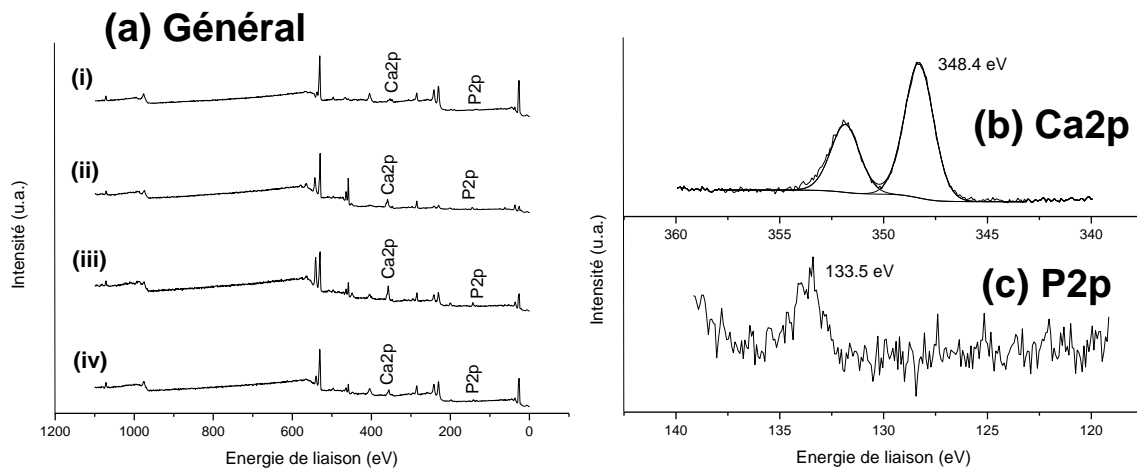
A cette échelle, le nombre, la forme et les dimensions des entités d'HAp apparaissent assez hétérogènes et irréguliers au sein d'une même surface, ainsi que d'une surface à l'autre. A des grossissements plus importants, il est toutefois possible de visualiser des cristaux d'HAp aux dimensions micrométriques présentant une morphologie en « rose des sables » (Figure 2.17a). Une analyse EDX tend à confirmer la nature chimique des cristaux sur base de l'intensité des raies Ca K et P K au niveau du *mapping* élémentaire (Figure 2.17b).



**Figure 2.17.** Image MEB représentative d'un cristal d'HAp (a) et *mapping* EDX correspondant avec les signaux Na K, P K, Cl K, Ti K et Ta M (b).

Les signaux caractéristiques du substrat, du revêtement à base d'oxyde de tantale et de nanotubes de carbone, et du film d'hydroxyapatite déposé au terme du test SBF sont bien observés sur chacun des spectres XPS généraux (Figure 2.18a). Les spectres d'accumulation du calcium (Figure 2.18b) et du phosphore (Figure 2.18c) sont également montrés (exemples représentatifs) : ils font état d'une énergie de liaison respectivement égale à 348.4 et 133.5 eV, valeurs caractéristiques de la présence d'HAp [182, 232]. Sur le plan quantitatif, l'évolution des rapports Ca/P (témoignant de la nature chimique des cristaux à base de phosphate de calcium générés sur la surface), Ca/(Ti+Ta) et P/(Ti+Ta) (figurant le degré de recouvrement de la surface par la couche inorganique) est spécifiquement étudiée et discutée (Table 2.6). Les revêtements de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> *pristine* témoignent de taux de couverture

assez faibles ( $\text{Ca}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 0.66$  et  $\text{P}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 0.57$ ) et d'une valeur expérimentale de  $\text{Ca}/\text{P}$  plutôt éloignée de la valeur théorique de l'HAp (1.16 contre 1.67). Les tendances s'améliorent avec l'introduction des o-MWCNTs dans les dépôts ( $\text{Ca}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 0.93$  ;  $\text{P}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 0.73$  ;  $\text{Ca}/\text{P} = 1.27$ ), et encore davantage avec les *weak* P-MWCNTs ( $\text{Ca}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 1.31$  ;  $\text{P}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 1.00$  ;  $\text{Ca}/\text{P} = 1.32$ ). De manière globale, ces résultats confirment l'effet bénéfique de l'introduction de MWCNTs dans la matrice sol-gel à base de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sur la bioactivité osseuse *in vitro* du matériau. A ce stade, il faut mentionner que les groupes acide phosphonique présents sur les *weak* P-MWCNTs n'agissent pas directement sur les phénomènes de nucléation et de croissance d'HAp, et ce indépendamment de l'affinité notoire des fonctions  $-\text{PO}_3^{2-}$  vis-à-vis des ions  $\text{Ca}^{2+}$ . En effet, ces groupements ne sont pas en contact direct avec l'environnement extérieur (autrement dit la solution SBF) étant donné l'épaisseur et l'homogénéité de la couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  recouvrant la surface extérieure des MWCNTs, et n'interviennent donc que dans le cadre du processus de captation du tantale lors du procédé sol-gel. L'amélioration des résultats du point de vue de la croissance d'HAp obtenues avec les *weak* P-MWCNTs est donc une conséquence de la consolidation préalable de la plateforme de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , et non un effet direct de la fonctionnalisation des MWCNTs. Enfin, les *strong* P-MWCNTs aboutissent à des valeurs moins probantes que les deux autres sortes de nanotubes, et à peine meilleures que celles obtenues avec  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  seul ( $\text{Ca}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 0.75$  ;  $\text{P}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 0.65$  ;  $\text{Ca}/\text{P} = 1.15$ ). Ceci illustre clairement l'impact particulièrement négatif d'une mauvaise dispersion initiale des MWCNTs sélectionnés sur la morphologie résultante du dépôt et sur ses capacités en termes d'intégration osseuse.



**Figure 2.18.** Spectres XPS généraux (a) de films d'HAp déposés sur des substrats de Ti recouverts de couches de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (i),  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{o-MWCNTs}$  (ii),  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{weak P-MWCNTs}$  (iii) et  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{strong P-MWCNTs}$  (iv), et spectres d'accumulation caractéristiques des niveaux Ca2p (b) et P2p (c).

Dépôt	Ca/(Ti+Ta)	P/(Ti+Ta)	Ca/P
<i>Pristine Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0.66	0.57	1.16
<b>Composite Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/o-MWCNTs</b>	0.93	0.73	1.27
<b>Composite Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/weak P-MWCNTs</b>	1.31	1.00	1.32
<b>Composite Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/strong P-MWCNTs</b>	0.75	0.65	1.15

**Table 2.6.** Rapports XPS Ca/(Ti+Ta), P/(Ti+Ta) et Ca/P mesurés pour des films d'HAp déposés sur des substrats de Ti recouverts de couches à base de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 2.5. Synthèse

L'élaboration de revêtements à base d'oxyde de tantale et de nanotubes de carbone sur substrats de titane par un processus sol-gel s'est révélée particulièrement concluante et significative. Dans la continuité directe des précédentes réalisations du laboratoire CES, nous avons d'abord affiné et optimisé les différentes étapes expérimentales (méthodologies d'immersion, d'hydrolyse et de séchage). Nous avons également montré l'impact majeur d'une incorporation de MWCNTs au sein des dépôts et de l'importance capitale de la qualité de leur dispersion dans le milieu réactionnel. A cet égard, l'influence de divers traitements de modification chimique a été spécifiquement investiguée : comparativement à une fonctionnalisation oxydée « classique », le greffage original et inédit de fonctions acide (bis)phosphonique à la surface des MWCNTs par une méthode simple et directe a permis d'améliorer sensiblement les propriétés d'homogénéité, de compacité, d'adhérence et de bioactivité résultantes des couches de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> générées à la surface du Ti.

# Chapitre III

## Dépôt d'oxyde de tantale par sol-gel électro-assisté

---

*Cette deuxième partie de résultats expérimentaux concerne l'étude préliminaire et exploratoire des conditions d'élaboration de films minces d'oxyde de tantale sur substrats de titane par un procédé sol-gel électro-assisté. L'application d'un potentiel pendant le processus de formation des couches a pour but principal d'en améliorer l'efficacité et le rendement, comparativement au protocole « passif ».*

*Un bref tour d'horizon de la littérature relative sera d'abord effectué, suivi par la présentation et la discussion de la méthodologie pratique de dépôt et des caractéristiques morphologiques, chimiques et électrochimiques des revêtements générés.*



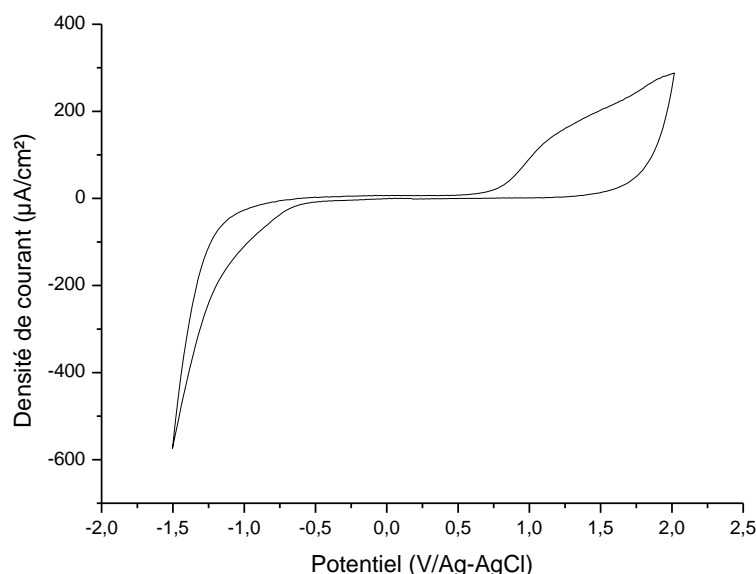
### 3.1. Principes et état de l'art

Comme observé au chapitre précédent, les conditions expérimentales exploitées influencent directement l'efficacité du procédé sol-gel et les propriétés des films inorganiques formés. Si la majorité des procédures routinières impliquent une réactivité sous conditions douces et sans intervention d'une force motrice extérieure, des études plus récentes mettent en évidence l'intérêt de l'électrochimie afin d'accélérer spécifiquement la cinétique de condensation sol-gel. Ainsi, le groupe de D. Mandler a montré dès 1999 [233] que l'application d'un potentiel à une électrode (Au ou ITO – *indium tin oxide* ou oxyde d'indium-étain) immergée dans un sol aqueux à base de triméthoxy(méthyl)silane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{CH}_3$  (TMMS) entraînait une variation du pH à la surface de l'électrode, aboutissant de manière ultrarapide à la condensation et au dépôt d'un film polymère de silane en surface. Cette approche particulière s'avère intéressante pour plusieurs raisons : le pH n'est modifié qu'à proximité immédiate de l'électrode (contrairement au sol-gel par *dip coating* où le pH de l'ensemble de la solution est altéré), les propriétés des couches (épaisseur, structure, ...) peuvent être ajustées sur base du choix des paramètres électrochimiques (méthode, intensité, ...), et la génération des films est limitée aux parties conductrices de la surface. En outre, le dépôt de revêtements par sol-gel électro-assisté peut être effectué aussi bien à partir de valeurs de potentiel positives (réactivité acide-catalysée) que négatives (réactivité base-catalysée).

Plusieurs études ont dès lors eu recours à cette méthodologie pour élaborer des revêtements anticorrosion ou semi-conducteurs à base de silicium, de zirconium ou de titane sous forme de couches d'oxydes « pures » [233-237]. Par la suite, de nombreux travaux ont exploité le procédé sol-gel électro-assisté en association avec d'autres matériaux (polymères organiques et inorganiques, ligands, enzymes, nanoparticules, ...), et ce sur des substrats multiples et variés (macro- et microélectrodes, nanoparticules métalliques, monocouches auto-assemblées, nanotubes de carbone, ...) [238-244].

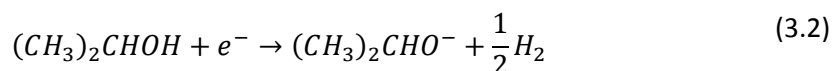
### 3.2. Dépôt sol-gel électro-assisté d'oxyde de tantale sur titane

De manière originale, nous envisageons d'adapter le procédé sol-gel électro-assisté au dépôt d'une couche d'oxyde de tantale sur des substrats de titane. Le protocole expérimental a été établi sur base des travaux de R. Shacham, D. Avnir et D. Mandler [233-235]. La cellule électrochimique est constituée d'un substrat de Ti poli mécaniquement (travail), d'une électrode Ag-AgCl (référence) et d'une feuille de Pt (auxiliaire). Le milieu réactionnel, maintenu sous agitation modérée avant (minimum 2 h) et pendant la manipulation électrochimique, consiste en 20.0 mL d'une solution 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ , 8.9 mM  $\text{H}_2\text{O}$  (160 ppm) et 0.1 M  $\text{Ta}(\text{O}i\text{Bu})_5$  dans le 2-propanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ). Une courbe de voltammétrie cyclique caractéristique est présentée à la Figure 3.1.

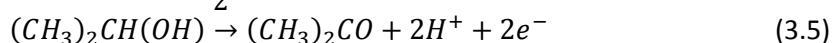


**Figure 3.1.** Courbe de voltammétrie cyclique d'un substrat de Ti mesurée dans une solution 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 8.9 mM H<sub>2</sub>O et 0.1 M Ta(OBu)<sub>5</sub> dans le 2-propanol.

En observant l'allure de la CV, on remarque que le processus de réduction, au cours duquel sont générés les ions OH<sup>-</sup> catalytiques (équations 3.1 à 3.3), est initié à un potentiel de -0.7 V/Ag-AgCl (balayage aller) :



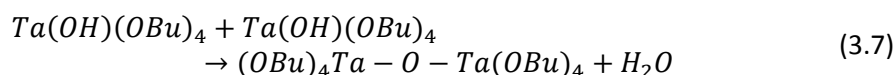
Tandis que le processus d'oxydation, avec production des ions H<sup>+</sup> catalytiques (équations 3.4 et 3.5), débute à partir d'une valeur de potentiel de +0.7 V/Ag-AgCl (balayage retour) :



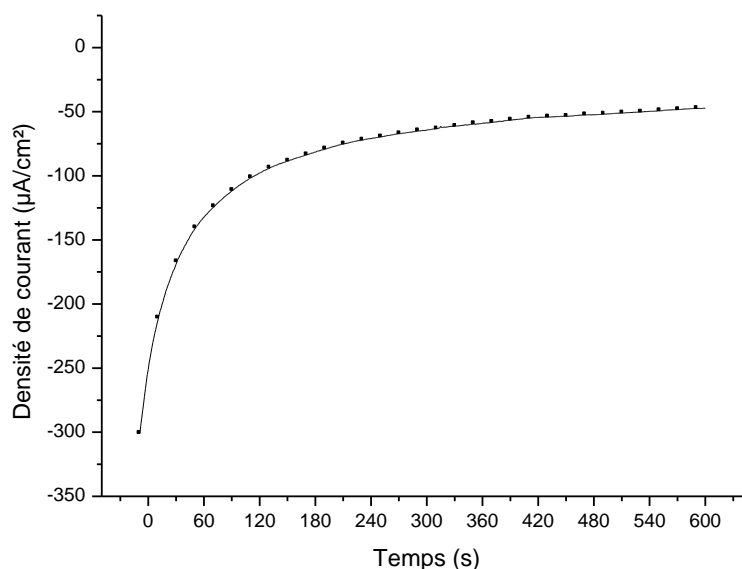
Un comportement similaire a été rapporté par D. Mandler *et al.* pour la formation de films de ZrO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> sur Au et ITO à partir du même milieu réactionnel, avec les précurseurs respectifs Zr(OPr)<sub>4</sub> et Ti(OPr)<sub>4</sub> [234, 235].

Considérant un dépôt sol-gel électro-assisté à potentiel constant, ces auteurs ont également pu mettre en évidence un lien direct entre la valeur du potentiel appliqué et l'épaisseur résultante de la couche. Ainsi, les résultats optimaux en termes de sensibilité et d'efficacité de croissance du film en surface du substrat ont été obtenus avec des potentiels fortement négatifs (dans la limite de la fenêtre cathodique du solvant, soit environ -1.5 V/Ag-AgCl) [234, 235]. Sur cette base, nous avons sélectionné une valeur de -1.4 V/Ag-AgCl pour la formation des films de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur Ti. Similairement à la procédure exploitée pour les

dépôts sol-gel « passifs » (cf. Chapitre II point 2.2), et puisque l'épaisseur des films générés de manière électro-assistée n'évolue plus lorsque les durées expérimentales dépassent les 10 à 15 min [234, 235], un temps de dépôt de 10 min est exploité. Il est également important de préciser que  $H_2O$  est présent en tant que réactif limitant : en effet, la concentration d'eau dans le milieu de travail influence aussi l'épaisseur de la couche formée, avec une quantité optimale déterminée autour des 100 ppm [234]. Ces conditions entraînent dès lors la génération locale d'ions  $OH^-$  pour favoriser et catalyser la réactivité sol-gel du précurseur  $Ta(OBu)_5$  (équations 3.6 et 3.7) et son dépôt sur le Ti :

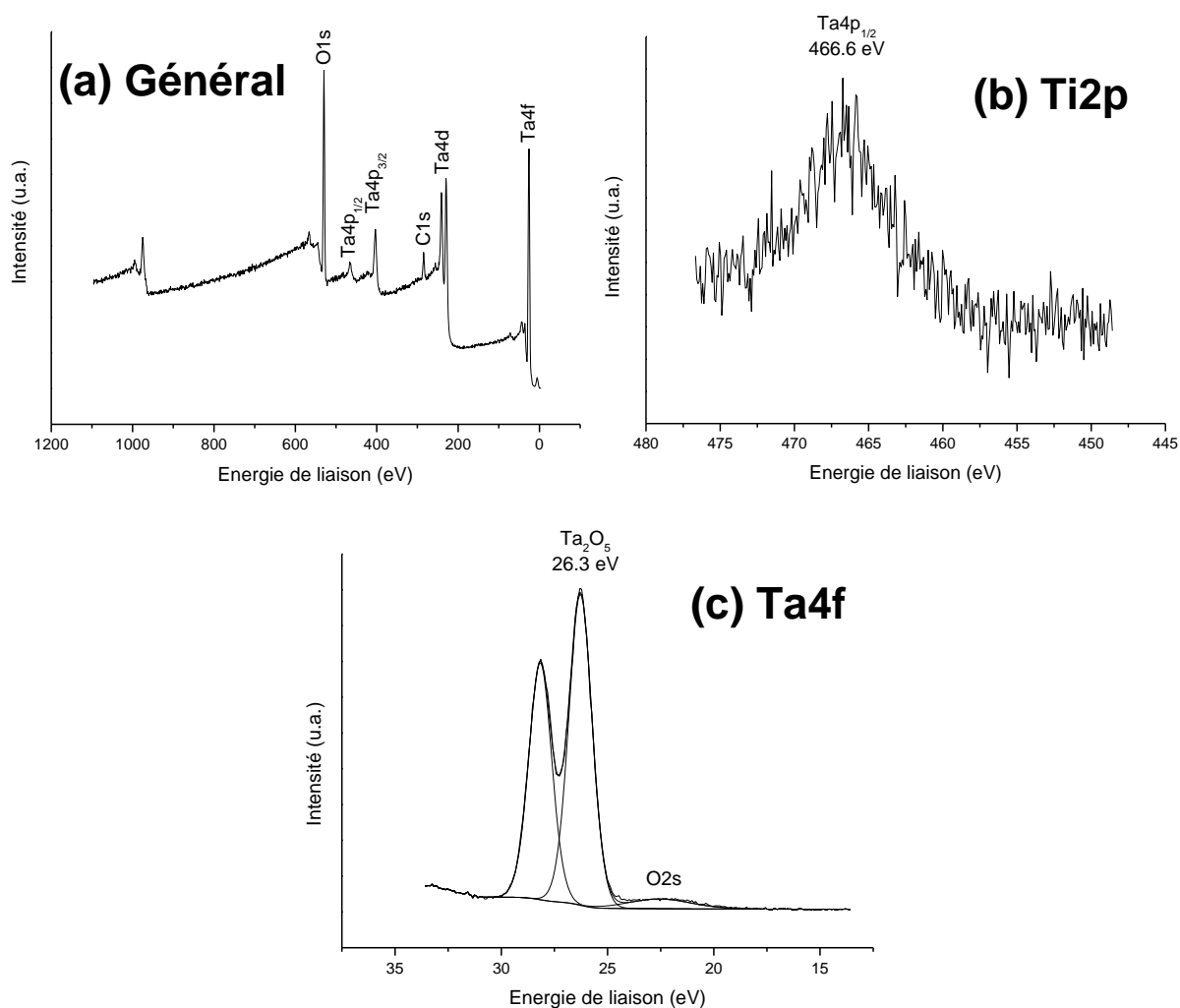


On retrouve ainsi les liens Ta–O–Ta, et au final la matrice compacte de  $Ta_2O_5$ , en surface du Ti. L'évolution correspondante de la densité de courant mesurée en fonction du temps est présentée à la Figure 3.2.



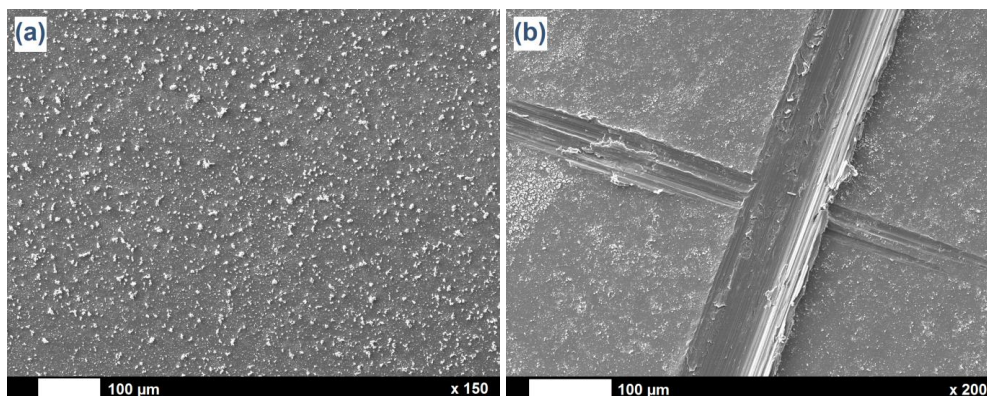
**Figure 3.2.** Courbe ampérométrique figurant le dépôt potentiostatique de  $Ta_2O_5$  sur Ti par sol-gel électro-assisté.

L'analyse XPS des surfaces (spectre général à la Figure 3.3a) témoigne de la présence d'un film de tantale homogène, dense et relativement épais (le substrat de Ti, sous forme  $TiO_2$  en son extrême surface, n'est plus détecté sur le spectre général : signal  $Ti2p$  non-observé à 458.9 eV ; Figure 3.3b), adsorbé sous forme  $Ta_2O_5$  uniquement (signal  $Ta4f$  à 26.3 eV ; Figure 3.3c) : l'élaboration d'une matrice compacte de  $Ta_2O_5$  par sol-gel électro-assisté est donc confirmée. Quant au pic du  $C1s$  détecté à 285.0 eV, il est révélateur d'une contamination carbonée liée aux hydrocarbures et au  $CO_2$  atmosphériques.



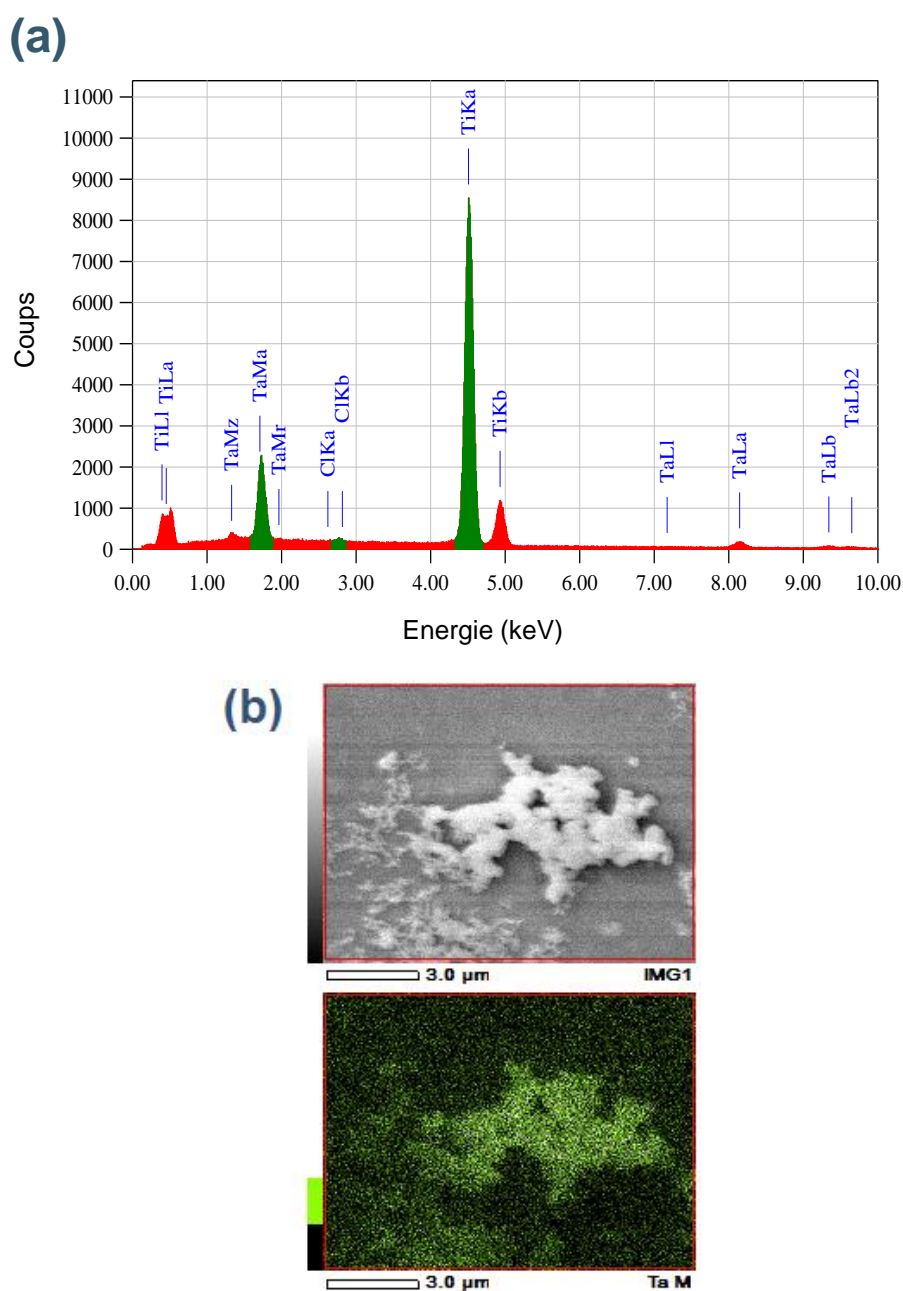
**Figure 3.3.** Spectres XPS général (a), Ti2p (b) et Ta4f (c) d'un revêtement de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé sur Ti par sol-gel électro-assisté.

L'observation des dépôts par MEB montre un ensemble d'agrégats micrométriques avec une répartition relativement hétérogène (Figure 3.4a). Les revêtements témoignent en outre d'un caractère sensiblement adhérent après *peeling test* (Figure 3.4b).



**Figure 3.4.** Image MEB d'un revêtement de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposé sur Ti par sol-gel électro-assisté (a) ; image MEB du même revêtement après *peeling test* (b).

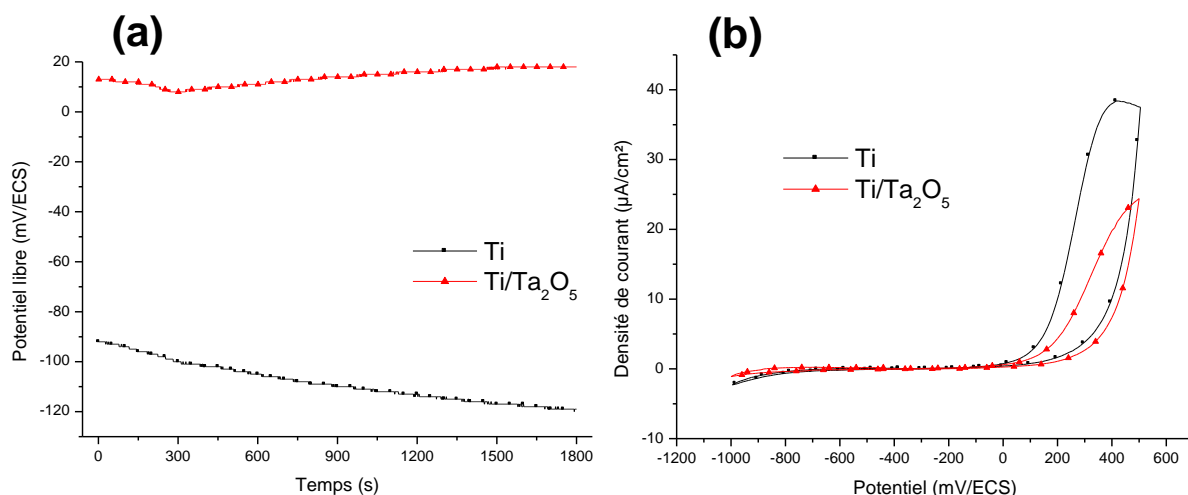
Une analyse quantitative complémentaire par EDX (Figure 3.5a) identifie les contributions majoritaires du Ti (raie  $K\alpha$  à 4.5 keV) et du Ta (raie  $M\alpha$  à 1.7 keV) ainsi qu'un signal mineur lié au Cl (raie  $K\beta$  à 2.8 keV), indicateur d'une faible contamination au sein du dépôt. Notons qu'aucun pic caractéristique du Cl – typiquement Cl2p à 207.4 eV (sous forme  $ClO_4^-$ ) – n'avait été détecté sur le spectre général XPS, ce qui indique que les espèces contaminantes sont présentes davantage en profondeur dans le film. D'un point de vue qualitatif, un mapping EDX d'un des agrégats microscopiques observés en surface confirme la présence de Ta tant à l'intérieur qu'autour de celui-ci, sous forme d'un film mince et homogène (Figure 3.5b).



**Figure 3.5.** Analyse quantitative EDX d'un échantillon  $Ti/Ta_2O_5$  (sol-gel électro-assisté) (a) ; *mapping* EDX correspondant avec le signal Ta M (b).

La caractérisation morphologique est complétée par des mesures de profilométrie mécanique : les couches font état d'une épaisseur ( $1.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$ ) d'une rugosité  $R_t$  ( $430 \pm 300 \text{ nm}$ ) importantes (comparativement aux dépôts sol-gel obtenus de manière « neutre », cf. Chapitre II point 2.4). Les revêtements présentent également un caractère plus hydrophile (propriété intrinsèque du Ta [245]) par rapport aux substrats de Ti non-modifiés, avec des valeurs moyennes d'angles de contact passant de  $63 \pm 3^\circ$  à  $32 \pm 4^\circ$ .

Enfin, la nature protectrice des films de tantale est évaluée qualitativement et quantitativement par la mesure électrochimique du potentiel libre (Figure 3.6a) ainsi que par l'enregistrement de courbes de voltammétrie cyclique en milieu aqueux 0.1 M NaOH (Figure 3.6b). Le degré de passivation et d'effet barrière apporté par la couche de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en surface du Ti est clairement mis en évidence : la valeur moyenne du potentiel libre  $E_{\text{free}}$  passe de -106 à +13 mV/ECS, alors qu'un taux de blocage d'environ 50% est établi au regard des CV.



**Figure 3.6.** Echantillons de Ti et Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (sol-gel électro-assisté) caractérisés par électrochimie : évolution du potentiel libre mesurée en milieu aqueux 0.5 M NaCl (a), voltammétrie cyclique en milieu aqueux 0.1 M NaOH, vitesse de balayage 20 mV/s (b).

### 3.3. Synthèse

A travers ces différents résultats, le procédé sol-gel électro-assisté a démontré toute son attractivité pour la génération de couches d'oxyde de tantale en surface du titane. Cette méthode permet la formation rapide et efficace de films épais et adhérents, qui démontrent en outre un excellent caractère passivant et protecteur.

Ce chapitre peut donc être considéré comme une transition entre la génération « passive » de dépôts par *dip coating* (chapitre II) et l'élaboration « active » de films par électrodéposition (chapitre IV). Plus particulièrement, il met en évidence l'apport significatif et l'impact majeur de l'électrochimie en tant que élément moteur du processus de formation de revêtements surfaciques (ici par sol-gel), dans l'optique d'un meilleur contrôle et d'une plus grande efficacité.

# Chapitre IV

## Electrodéposition de tantale en milieu liquide ionique

---

*Cette troisième partie de résultats expérimentaux aborde la génération de films minces de tantale sur des échantillons de Nitinol par électrodéposition en milieu liquide ionique.*

*Les investigations et caractérisations menées ont pour principal objectif d'établir, de quantifier et d'expliquer l'impact des différents paramètres clés (mode de dépôt, intensité, durée) sur les propriétés résultantes des revêtements (nature chimique, morphologie, protection contre la corrosion). L'influence et l'intérêt d'un pré-traitement chimique du substrat sont également discutés.*

### 4.1. Principes et état de l'art

Le dépôt électrochimique de métaux ou d'alliages métalliques sur des surfaces solides est basé sur la réduction à l'interface d'ions métalliques  $M^{n+}$  en solution, d'après la relation :



Cette réduction peut être accomplie selon deux procédés différents : par *électrodeposition*, pour laquelle les  $n$  électrons sont apportés par une source de courant extérieure, ou par *dépôt electroless* (autocatalytique), pour lequel un agent réducteur en solution constitue la source d'électrons (sans apport externe donc). Utilisée depuis l'Antiquité (les Egyptiens ornaient de la sorte leurs objets d'art de cuivre rouge), la méthode fut réellement reconnue et décrite comme telle en 1805 par L. Brugnatelli et en 1837 par B. Jacobi, puis progressivement industrialisée dès la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle pour de nombreux métaux (Cu, Zn, Ni, Cr, Au, ...) et alliages (laiton, bronze, ...). Les processus d'électrodeposition sont pour la plupart réalisés en milieu aqueux en raison de la réduction des risques (solutions non-inflammables, peu corrosives) et du faible coût associés, ainsi que pour le haut degré de conductivité et de solubilité des espèces réactionnelles. Cependant, l'occurrence de réactions d'évolution des espèces gazeuses ( $H_2$ ,  $O_2$ ), la possible passivation des métaux, le recours à des agents de complexation toxiques (notamment les cyanures), et surtout la limitation des fenêtres de potentiel électrochimique restreignent leur exploitation, en particulier pour des métaux réfractaires comme le titane, l'aluminium ou le tantale. Quant aux solvants organiques, s'ils permettent souvent d'agrandir la gamme de potentiels de réactivité, ils sont également reconnus pour se complexer trop fortement aux ions métalliques et rendre *de facto* leur réduction trop difficile (solvants polaires) ou pour complexifier la solubilisation des sels (solvants apolaires) [246-248].

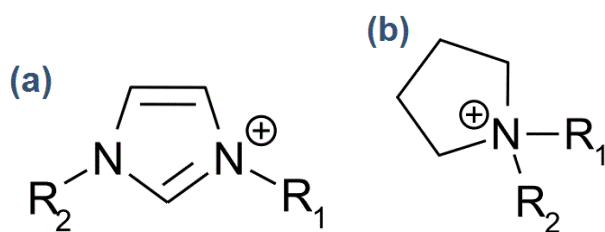
Une première alternative, mise au point dès les années 1960, implique l'utilisation de sels ioniques fondus (en anglais *molten salts*) à très haute température (jusqu'à 1000°C). Leurs larges fenêtres électrochimiques, leur haute conductivité électrique et leur forte capacité de solubilisation des sels métalliques leur permettent de conserver les avantages apportés par les solutions aqueuses et organiques tout en contrecarrant leurs inconvénients. Cependant, le caractère extrême des conditions réactionnelles engagées rend leur mise en œuvre particulièrement délicate et limite le choix des substrats pouvant être exploités pour l'électrodeposition [101, 249]. Ainsi, dans le cas du tantale, plusieurs bains expérimentaux à base de sels fondus à température élevée (650-850°C) ont été rapportés dans la littérature, notamment par S. Senderoff et G.W. Mellors, avec l'utilisation d'un mélange eutectique ternaire LiF – NaF – KF en tant que solvant et  $K_2TaF_7$  comme source de Ta [98, 99, 101, 249, 250]. Malgré un degré d'efficacité non-négligeable, ces solutions impliquent toutefois d'importantes contraintes techniques et économiques, en particulier pour des substrats aussi sensibles que le Nitinol. Ces difficultés se traduisent en pratique par une perte d'efficacité de courant en milieu aéré pendant le processus d'électrolyse, résultant de la formation d'espèces oxofluorures réduites ensuite en espèces  $TaF_x$  ( $x < 5$ ) instables, et par



un renforcement des phénomènes de corrosion lié aux hautes températures de travail [99, 101, 249, 250].

Une autre voie s'est ouverte par ailleurs à travers l'exploitation des *liquides ioniques*, définis comme des « substances ioniques présentes sous forme liquide à des températures inférieures à 100°C ». Ces sels fondus stables sous conditions ambiantes sont constitués d'ions inorganiques dont la charge est délocalisée, ce qui permet de diminuer l'énergie de cohésion cristalline. Faisant état d'exceptionnelles propriétés de conductivité électrique et de stabilité thermique, de faibles tensions de vapeur et de fenêtres électrochimiques particulièrement larges, ils sont utilisés pour électrodéposer de nombreux métaux purs ou en alliage (Al, In, Cd, Ta, Nb, W, Pd, ...) *a priori* impossibles à obtenir en milieu aqueux en raison des différentes réactions parasites (hydrolyse, évolution gazeuse). Leurs quelques inconvénients pratiques, à savoir une forte viscosité et une faible aptitude de solubilisation des sels, ne permettent toutefois pas de bloquer la réactivité électrochimique du milieu, à condition de maîtriser et d'optimiser les principaux paramètres expérimentaux [248, 251-255].

Plusieurs groupes, y compris le nôtre, ont étudié et commenté le phénomène d'électrodeposition du tantale à partir de sels précurseurs halogénés ( $\text{TaCl}_5$  et surtout  $\text{TaF}_5$ ) dans différents types de liquides ioniques (majoritairement des composés à base de cations imidazolium – Figure 4.1a – et pyrrolidinium – Figure 4.1b) à des températures de travail comprises entre 25 et 200°C. Les substrats métalliques investigués comprennent le platine, l'or, le titane et le Nitinol [100, 101, 124, 256-265]. Ce dernier cas est repris dans les paragraphes suivants pour être développé et approfondi à travers différentes préparations et caractérisations expérimentales.



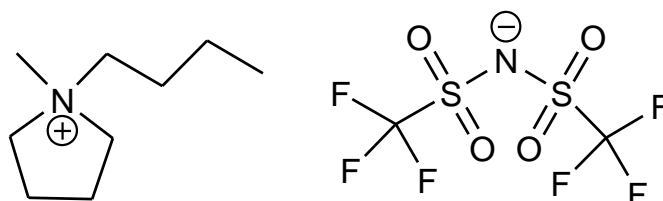
**Figure 4.1.** Structure des cations imidazolium (a) et pyrrolidinium (b) ;  $R_1$  et  $R_2$  représentent des groupements alkyles  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

## 4.2. Electrodeposition de tantale sur Nitinol

### 4.2.1. Nitinol pré-traité mécaniquement

La littérature fait état d'un seul précédent d'étude relative à l'électrodeposition de Ta sur NiTi : F. Endres et ses collaborateurs ont exploité le liquide ionique 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (Figure 4.2), abrégé [BMP] $\text{Tf}_2\text{N}$ , comme solvant (séché sous vide à 100°C pendant 12 h préalablement à toute expérience afin d'en éliminer l'eau résiduelle), le fluorure de tantale  $\text{TaF}_5$  comme source de Ta (0.25 M),

et le fluorure de lithium LiF comme additif permettant d'améliorer la qualité globale du dépôt généré (0.25 M). Travaillant sous atmosphère inerte (boîte à gants remplie d'Ar) à une température de 200°C, ces auteurs sont parvenus à déposer de manière potentiostatique (-2.0 V/Pt, 1 h) une couche de Ta d'environ 500 nm d'épaisseur sur des fils de NiTi (50/50% at) de 0.7 mm de diamètre. Le film est décrit comme dense, adhérent à la surface et composé de fins cristallites. En outre, il confère au NiTi un meilleur degré de résistance à la corrosion ainsi qu'une plus forte biocompatibilité [100].



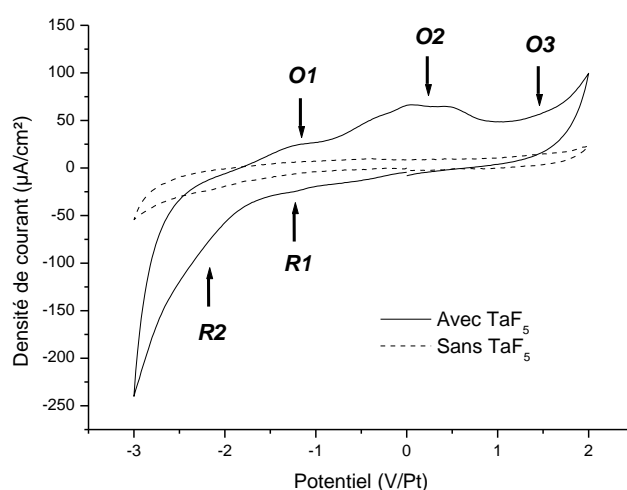
**Figure 4.2.** Structure du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [BMP]Tf<sub>2</sub>N.

La présente étude s'inscrit dans le prolongement de ces travaux : l'électrodeposition de Ta est ici réalisée sur des substrats rectangulaires de NiTi (20 x 10 x 0.3 mm, Ni 56% Ti balance) à température ambiante (~25°C) en raison de la dégradation plus rapide du milieu (en particulier du sel précurseur TaF<sub>5</sub>) et du substrat de NiTi à des températures plus élevées (~200°C). La solubilité du TaF<sub>5</sub> dans le liquide ionique étant plus faible à 25°C, la concentration de l'espèce est diminuée à 0.10 M et une forte agitation (1100 tours-min) est apportée pendant plusieurs heures au bain électrolytique avant toute manipulation [218, 258]. L'électrode de travail est une plaque de NiTi polie mécaniquement puis soumise à un traitement UV-ozone (pré-traitement « classique », cf. Annexes) et immergée d'environ 1 cm<sup>2</sup> dans le bain de travail (après forte agitation de celui-ci pendant plusieurs heures). Disposée parallèlement à 1 cm du substrat, une électrode de Pt sert à la fois d'électrode auxiliaire et d'électrode de référence (*pseudo-référence*). Au terme du processus, l'échantillon subit un protocole de post-traitement servant à éliminer les contaminations encore présentes sur la surface (principalement des résidus du liquide ionique et des réactifs fluorés) incluant un rinçage à l'acétone, une immersion pendant 15 min dans un bain d'eau bouillante, une sonication sous éthanol absolu pendant 15 min, un séchage sous flux d'azote et un traitement UV-ozone pendant 15 min [124, 218, 258, 266].

#### **4.2.1.1. Etude exploratoire : comportement d'électrodeposition du tantale sur Nitinol**

L'élément Ta est connu pour présenter un comportement d'électrodeposition particulièrement complexe, dépendant fortement des conditions expérimentales engagées (substrat, liquide ionique, température, ...) [100, 124, 256, 259, 261, 262]. De manière à investiguer précisément la réactivité électrochimique du substrat de NiTi dans le bain d'électrodeposition sélectionné, une courbe de voltammétrie cyclique est mesurée dans la solution 0.25 M LiF / [BMP]Tf<sub>2</sub>N, en présence ou non du composé TaF<sub>5</sub> (0.10 M) faisant office

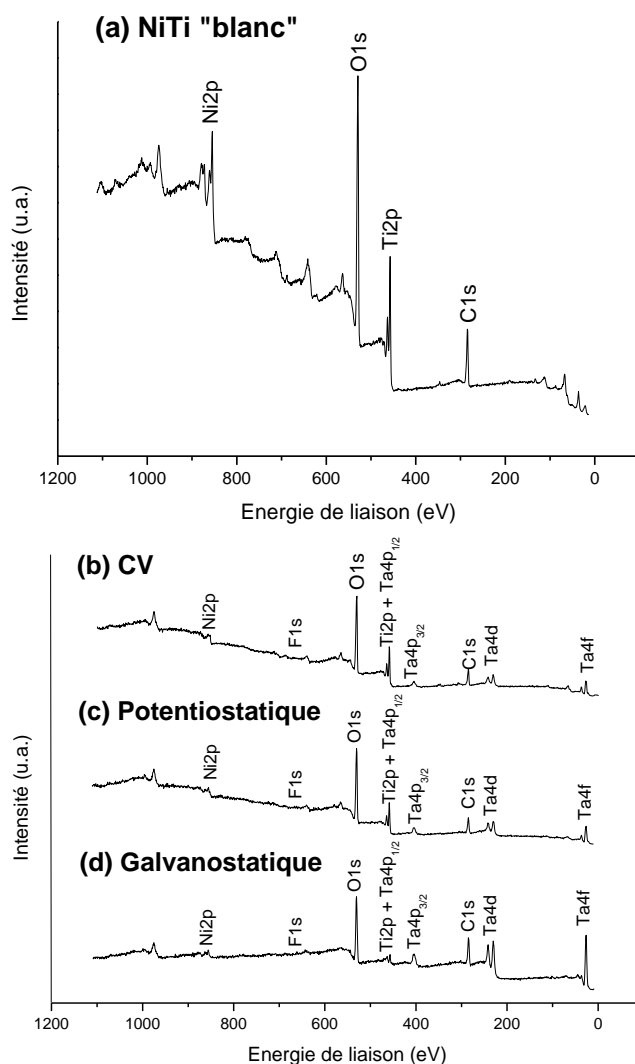
de source de tantale (Figure 4.3). L'expérience est donc réalisée en boîte à gants (sous Ar, avec des quantités résiduelles d'eau et d'oxygène inférieures à 30 ppm) à température ambiante : le potentiel d'électrode est balayé à une vitesse de 100 mV/s entre -3.0 et +2.0 V/Pt à partir du potentiel à circuit ouvert (0 V/Pt) en direction des valeurs de potentiel cathodiques (négatives). En présence du  $\text{TaF}_5$ , la réponse cathodique fait état de deux vagues de réduction : la première (R1) est observée entre 0 et -1.5 V/Pt et peut être corrélée à une première réduction du  $\text{Ta}(+\text{V})$  en  $\text{Ta}(+\text{III})$ , étant donné la nature stable du composé  $\text{TaF}_3$ , tandis que la seconde (R2), s'étendant au-delà de -1.5 V/Pt, est quant à elle attribuée à l'électrodeposition de tantale métallique  $\text{Ta}(0)$  sur le NiTi. Au balayage retour, on constate une dissolution progressive de la couche de Ta en différents composés de type  $\text{TaF}_x$  ( $x \leq 5$ ) sur base de trois principaux processus d'oxydation. Le premier pic de courant à -1.2 V/Pt (O1) correspond à la dissolution probable du  $\text{Ta}(0)$  en un composé  $\text{TaF}_x$  non-stoechiométrique, où  $0 < x \leq 2$ . Le second signal centré à +0.2 V/Pt (O2) provient quant à lui de la transformation du tantale en sa forme stable  $\text{Ta}(+\text{III})$ , soit  $\text{TaF}_3$ . Enfin, la dernière vague d'oxydation initiée à +1.2 V/Pt (O3) est liée à la reconversion complète du tantale en sa forme ( $\text{Ta}+\text{V}$ ), soit  $\text{TaF}_5$ . Un comportement comparable a été identifié et décrit par d'autres auteurs sur base de l'allure de courbes de CV correspondantes mesurées sur Pt, Au et Ti [100, 101, 124, 256, 258, 259, 261, 262].



**Figure 4.3.** Courbe de voltammétrie cyclique d'un substrat de NiTi mesurée dans une solution 0.25 M LiF dans [BMP]Tf<sub>2</sub>N, en présence (ligne pleine) ou non (ligne pointillée) de 0.10 M  $\text{TaF}_5$ . La mesure est effectuée à température ambiante (25°C) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Trois protocoles expérimentaux peuvent être envisagés et comparés à ce stade (pour un temps de référence de 1 h) : électrodeposition par voltammétrie cyclique (de -3.0 à +2.0 V/Pt), potentiostatique (avec un potentiel constant de -2.0 V/Pt [100]) ou galvanostatique (avec une densité de courant constante de -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  [124]). Un spectre XPS général est enregistré pour chaque échantillon après électrodeposition et post-traitement « classique », en plus d'un substrat de NiTi « blanc » (Figure 4.4). On y observe dans tous les cas, en plus des signaux caractéristiques du NiTi – Ti2p à 458.7 eV ( $\text{TiO}_2$ ) et Ni2p à 852.2 (Ni métallique) et 856.1 eV (Ni oxydé), le pic propre au Ta4f à 26.7 eV, révélateur de la présence du dépôt

correspondant en surface sous forme oxydée  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (le tantale déposé sous forme métallique s'est en effet réoxydé spontanément au contact de l'air ambiant). Au vu des valeurs moyennes des rapports  $\text{Ta}/(\text{Ni}+\text{Ti})$ , quantifiant l'ampleur de l'électrodeposition du Ta sur le NiTi (Table 4.1), un dépôt par voltammétrie cyclique n'aboutit pas à une couverture substantielle du substrat (0.17). La méthode potentiostatique n'apparaît pas plus concluante, même si le taux de recouvrement semble légèrement plus élevé (0.26). Dans les deux cas, ceci est confirmé visuellement dès le rinçage des échantillons à l'acétone au terme de l'électrodeposition, qui suffit amplement à décrocher le film (à la coloration gris-brune caractéristique) du substrat. En outre, les deux méthodologies aboutissent à une contamination fluorée résiduelle importante, avec des rapports  $\text{F}/\text{Ta}$  (Table 4.1) de 1.92 et 1.02 (respectivement). Par contre, le dépôt galvanostatique se montre beaucoup plus convaincant, tant au niveau du taux de couverture par Ta que du point de vue des contaminations fluorées, avec des rapports  $\text{Ta}/(\text{Ni}+\text{Ti})$  de 1.41 et  $\text{F}/\text{Ta}$  de 0.12. Des observations similaires avaient été établies pour des électrodépôts de Ta sur des substrats de cpTi [124, 218].



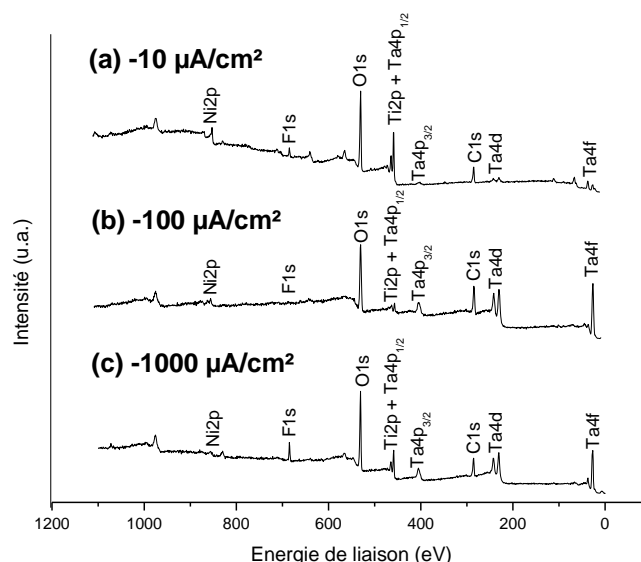
**Figure 4.4.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi « blanc » (a) et recouverts d'un revêtement de Ta électrodéposé par voltammétrie cyclique (b), potentiostatiquement (c) et galvanostatiquement (d).

Echantillon	Ta/(Ni+Ti)	F/Ta
NiTi « blanc »	//	//
NiTi/Ta		
CV	0.17	1.92
Potentiostatique	0.26	1.02
Galvanostatique	2.88	0.12

**Table 4.1.** Rapports XPS Ta/(Ni+Ti) et F/Ta mesurés pour des revêtements de Ta électrodéposés sur NiTi selon différentes méthodologies électrochimiques.

#### 4.2.1.2. Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol : investigation du paramètre « densité de courant »

La méthode galvanostatique est donc retenue pour le recouvrement du NiTi par Ta. Les paramètres expérimentaux de base déterminés « arbitrairement » pour une première étude exploratoire impliquent donc un temps d'électrodeposition de 1 h et une densité de courant fixée à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , valeurs correspondant par ailleurs aux conditions déterminées comme optimales pour l'électrodeposition du Ta sur cpTi [124, 218]. Les prochains paragraphes ont dès lors pour but d'investiguer plus en profondeur l'impact précis du critère « densité de courant » sur les caractéristiques morphologiques et compositionnelles des dépôts. A autres paramètres constants (atmosphère inerte, température ambiante, solution 0.10 M  $\text{TaF}_5$  et 0.25 M LiF dans  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ , durée expérimentale de 1 h), l'électrodeposition du Ta sur NiTi est réalisée à  $-10$ ,  $-100$  et  $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (spectres généraux XPS présentés à la Figure 4.5).



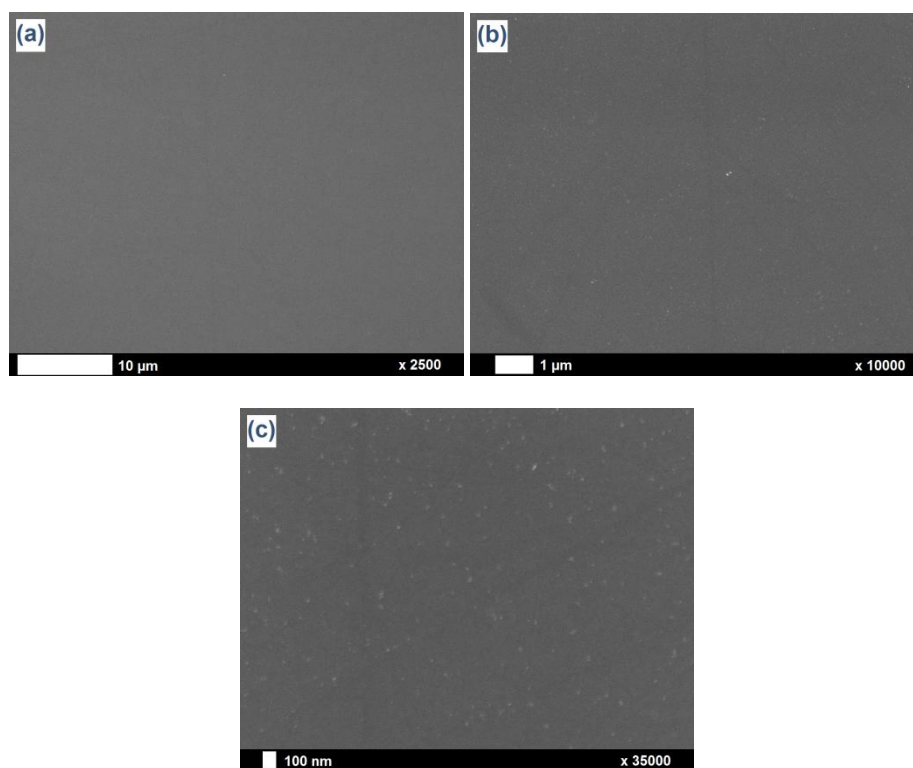
**Figure 4.5.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi recouverts d'un revêtement de Ta électrodéposé pendant 1 h à  $-10$  (a),  $-100$  (b) et  $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (c).

A densité « faible » ( $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), une quantité limitée de Ta est décelée en surface du NiTi par XPS (Figure 4.5a ; rapport Ta/(Ni+Ti) – Table 4.2 – égal à 0.09), d'où des images MEB sans réelles particularités (Figure 4.6a-c). Pour des valeurs de densité de courant « intermédiaires » ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et « fortes » ( $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), les contributions du Ta sont bien distinguées sur les spectres généraux (Figure 4.5b et c, respectivement).

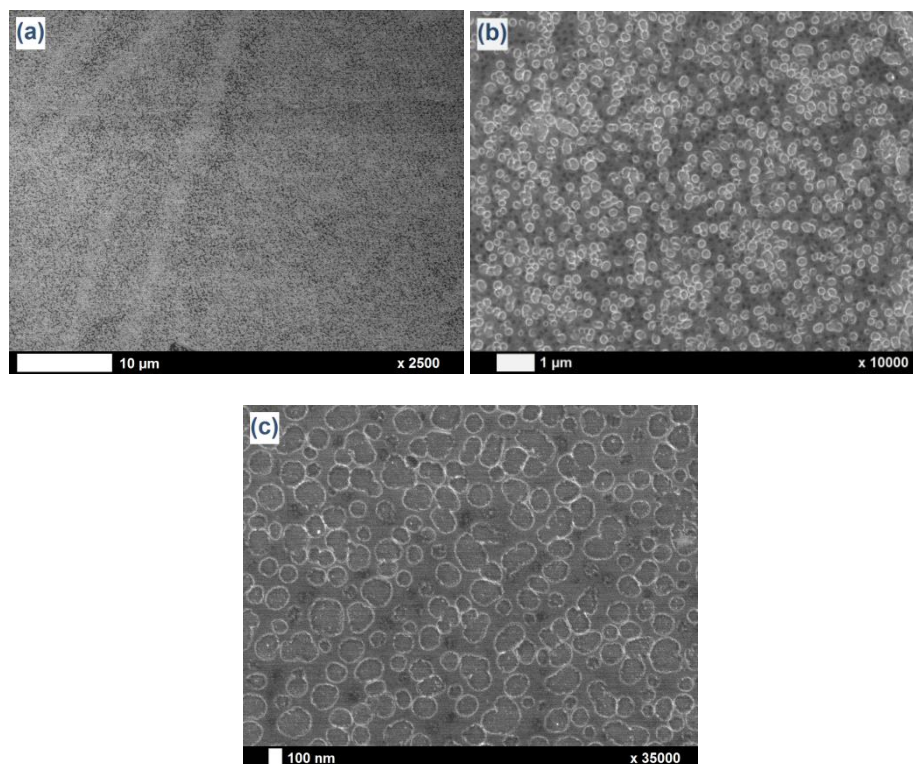
Quantitativement, les dépôts obtenus à  $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  paraissent toutefois contenir nettement moins de Ta et plus de contaminants fluorés (rapports Ta/(Ni+Ti) et F/Ta de 0.85 et 0.88, respectivement – Table 4.2) par rapport à leurs homologues générés à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (respectivement 2.88 et 0.12 – Table 4.2). Quant aux images MEB correspondantes, elles font état de films aux particularités morphologiques singulières : les couches de Ta apparaissent intrinsèquement structurées sous la forme de creux nanométriques (Figures 4.7 et 4.8, respectivement). Cette organisation est présente sur l'entièreté de la surface du NiTi et est observée avec un haut degré de reproductibilité dans les deux cas. En outre, l'intensité du courant appliqué paraît avoir une influence directe sur la forme et les dimensions des pores surfaciques : une densité de  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  donne lieu à un ensemble plutôt régulier de cavités circulaires assez bien définies de diamètre compris entre 100 et 200 nm (Figure 4.7 a-c), tandis que les creux formés à  $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  apparaissent moins nombreux et plus « difformes » (Figure 4.8 a-c).

Echantillon	Ta/(Ni+Ti)	F/Ta
NiTi « blanc »	//	//
NiTi/Ta		
-10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h	0.09	2.27
-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h	2.88	0.12
-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h	0.85	0.88

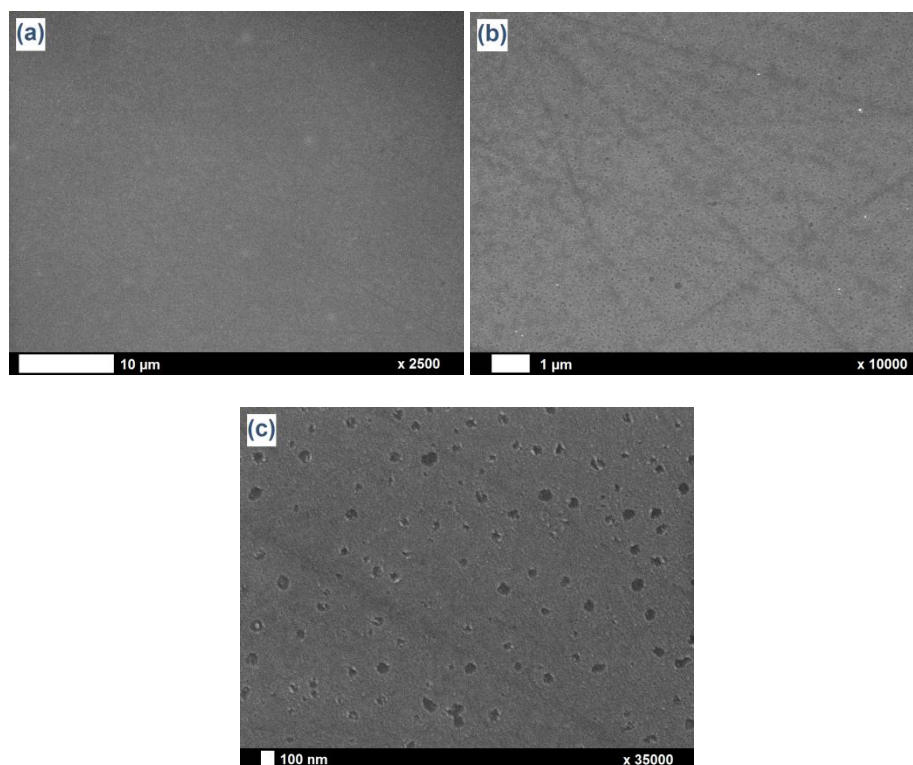
**Table 4.2.** Rapports XPS Ta/(Ni+Ti) et F/Ta mesurés pour des échantillons de NiTi « blanc » et recouverts de Ta électrodéposé sur NiTi à différentes valeurs de densité de courant.



**Figure 4.6.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h.



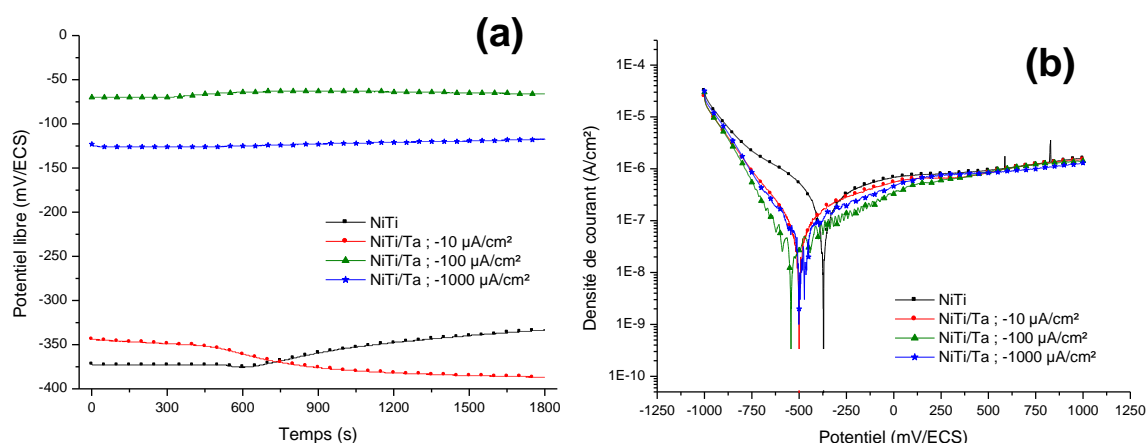
**Figure 4.7.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h.



**Figure 4.8.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h.

L'obtention *per se* d'un revêtement de surface de nature poreuse s'avère extrêmement remarquable, notamment au vu des conditions électrochimiques utilisées. En effet, jusqu'à présent, la structuration à l'échelle micro- et nanoscopique de surfaces métalliques a principalement été mise en œuvre par le biais de processus d'anodisation, impliquant des contraintes techniques importantes (voltages élevés, environnements très agressifs, ...) [267], ou par l'élaboration somme toute fastidieuse de structures poreuses inverses assistée par *template* (billes de polystyrène) [258]. A travers ce travail, c'est la première fois (à notre connaissance) que des interfaces poreuses nanostructurées sont générées de manière « douce » par électrodeposition en régime cathodique. Au-delà de ces considérations pratiques, l'obtention spécifique et contrôlée d'une telle nanostructuration de surface présente également un intérêt en termes de bioactivité et d'aptitudes ostéoinductrices : en plus de renforcer la capacité d'ancrage mécanique du biomatériau par « effet Velcro », ces cavités pourraient également faire office de sites préférentiels pour la nucléation des cristaux d'hydroxyapatite et pour l'adhésion des cellules osseuses.

De manière complémentaire, l'impact de la densité de courant appliquée sur les propriétés électrochimiques des couches formées est investigué à travers la mesure du potentiel libre (Figure 4.9a) et l'enregistrement de courbes de polarisation (Figure 4.9b) en milieu aqueux NaCl 0.9% pds (Table 4.3).



**Figure 4.9.** Echantillons de NiTi et NiTi/Ta caractérisés par électrochimie : évolution du potentiel libre (a) et courbes de polarisation (b) mesurées en milieu aqueux NaCl 0.9% pds (vitesse de balayage : 1 mV/s).

Echantillon	$E_{free}$ (mV/ECS)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $10^{-8}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
NiTi « blanc »	-354	-355	15.2
NiTi/Ta			
-10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h	-375	-500	2.5
-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h	-67	-529	2.3
-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h	-122	-498	3.6

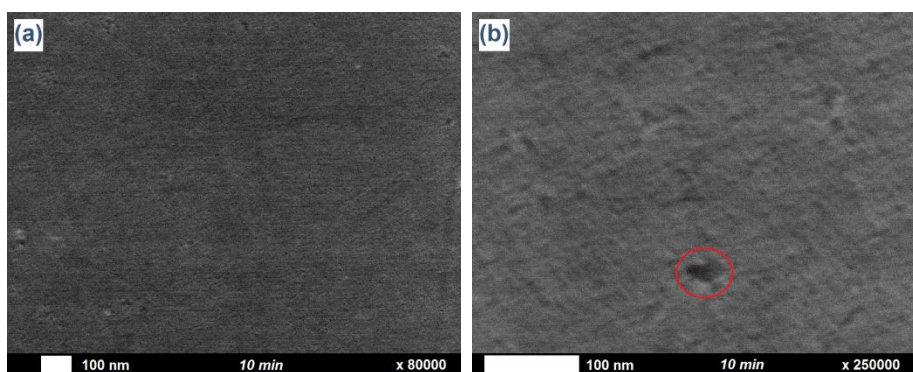
**Table 4.3.** Potentiel libre  $E_{free}$ , potentiel  $E_{corr}$  et densité de courant  $i_{corr}$  de corrosion mesurés pour des échantillons de NiTi et NiTi/Ta.



Le dépôt formé à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  montre un bon degré de passivation et de résistance à la corrosion : il témoigne d'un comportement inhibiteur de type cathodique (la densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  diminue d'environ un facteur 10 et le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  est déplacé de  $-355$  à  $-500$  mV/ECS par rapport au NiTi non-modifié) avec une valeur moyenne du potentiel libre  $E_{\text{free}}$  qui augmente de manière significative par rapport au NiTi « blanc » ( $-67$  contre  $-354$  mV/ECS). Les résultats obtenus pour les deux autres dépôts sont plus mitigés : si on constate une tendance d'inhibition cathodique globalement comparable au vu des valeurs de  $i_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{corr}}$  mesurées sur les courbes de polarisation, les valeurs moyennes de  $E_{\text{free}}$  restent inférieures à celle mesurées pour une densité de courant d'électrodeposition de  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ( $-122$  mV/ECS pour  $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $-375$  mV/ECS pour  $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , soit le même ordre de grandeur obtenu avec l'échantillon de NiTi blanc). Ces observations peuvent être corrélées aux résultats XPS et MEB présentés plus haut : une densité de courant trop faible ( $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) ne suffit pas à déposer une quantité substantielle de Ta (oxydé) en surface du NiTi, alors qu'une densité de courant trop forte génère un film plus hétérogène et riche en contaminants (fluorés).

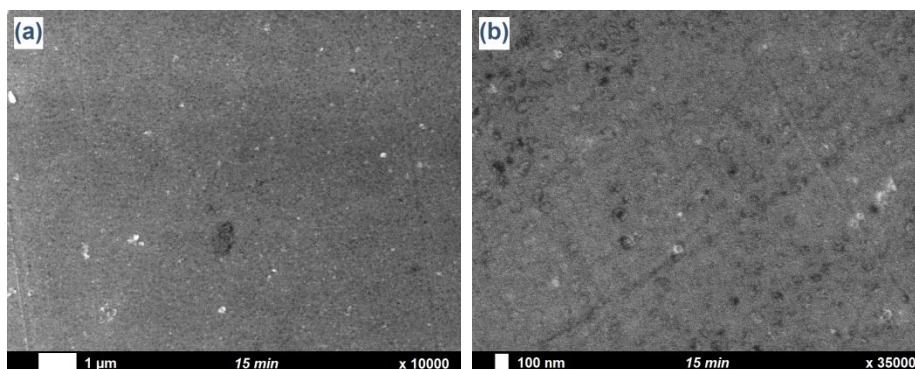
#### 4.2.1.3. Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol : investigation du paramètre « temps »

Afin de comprendre comment cette structure poreuse est spécifiquement générée, il est nécessaire de considérer les caractéristiques chimiques et morphologiques des couches de Ta au regard du temps d'électrodeposition pour des valeurs comprises entre 10 et 120 min, la densité de courant exploitée étant maintenue à sa valeur optimale de  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Au vu des différentes images MEB (Figures 4.10-4.17), le processus de formation peut être subdivisé en plusieurs phases principales. Les premiers signes de la présence de Ta sont rencontrés après 10 min (Figure 4.10a,b) sous la forme d'un fin dépôt granuleux, au niveau duquel l'initiation du « creusement » des pores est bien visible (zone entourée d'un cercle rouge sur la Figure 4.10b).

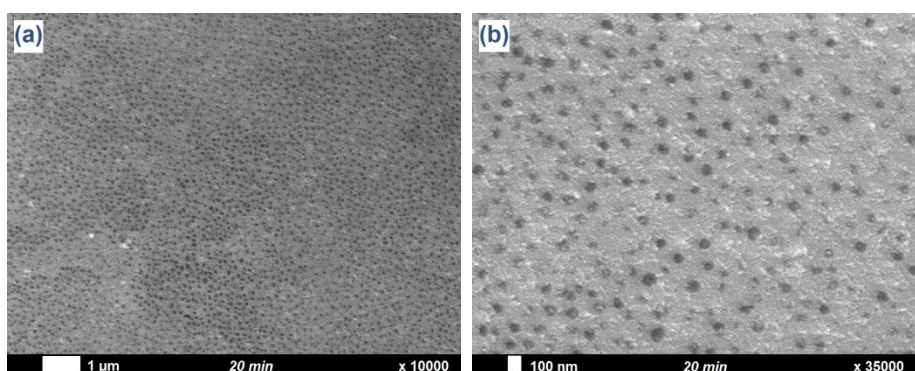


**Figure 4.10.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 10 min.

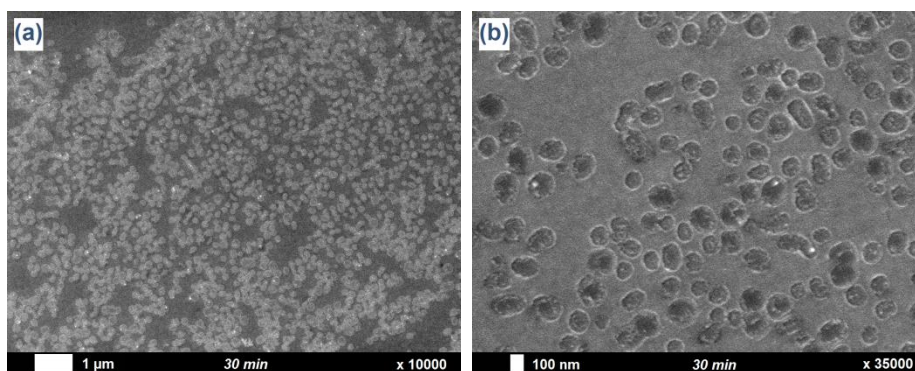
La génération du revêtement poreux se dessine ensuite graduellement (entre 15 et 30 min, Figures 4.11-4.13a,b) avec la définition progressive du nombre et de la forme des creux.



**Figure 4.11.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 15 min.

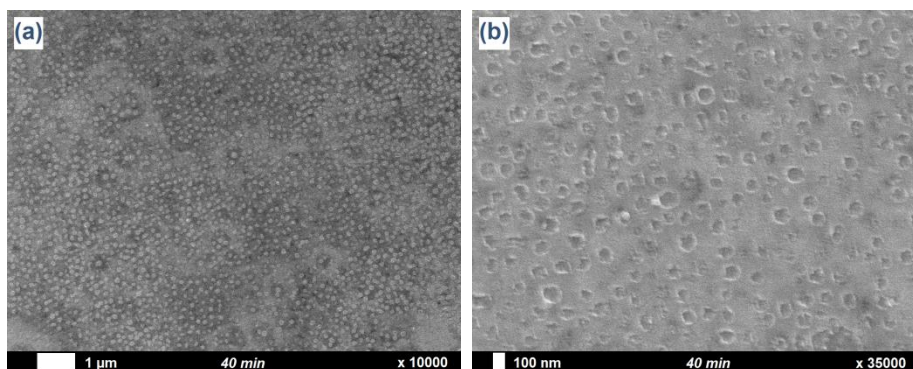


**Figure 4.12.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 20 min.

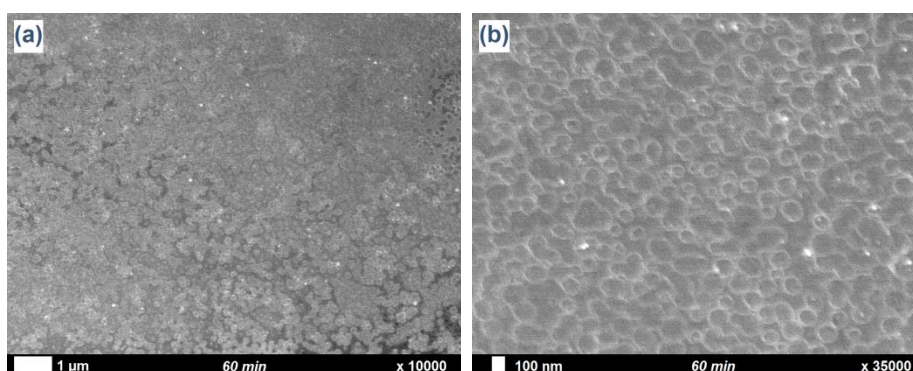


**Figure 4.13.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 30 min.

Dans une seconde étape, la nanostructuration intrinsèque du film se poursuit et s'affine (entre 40 et 60 min, Figures 4.14-4.15a,b) : la densité moyenne de pores en surface augmente peu à peu (de  $2.0 \times 10^9$  pores/cm<sup>2</sup> après 30 min à  $4.5 \times 10^9$  pores/cm<sup>2</sup> après 60 min), tandis que leur aspect circulaire et leur contour apparaissent de plus en plus nets. Au terme de 60 min d'électrodeposition, une couche poreuse complète de Ta recouvre l'ensemble de la surface de NiTi de manière consistante et uniforme, avec des creux d'environ 120 nm de diamètre.

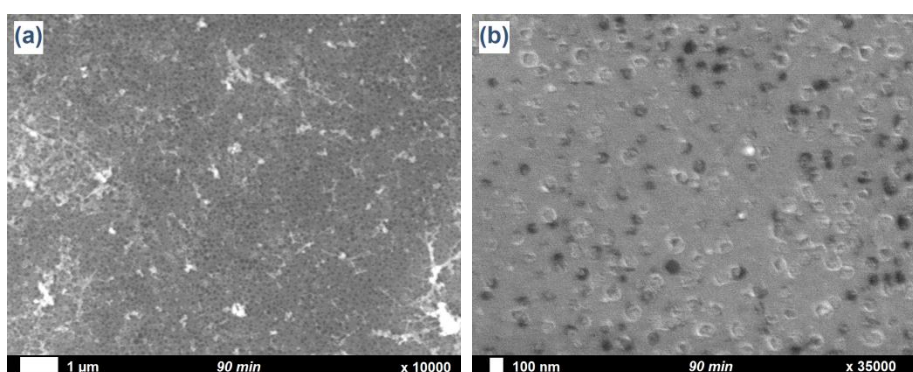


**Figure 4.14.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 40 min.



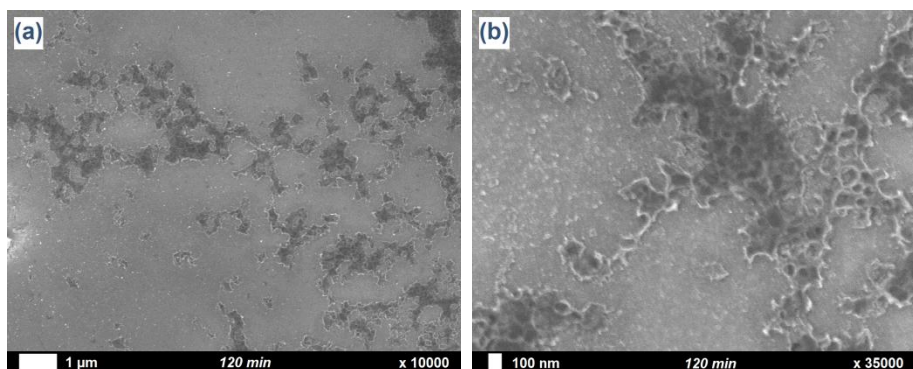
**Figure 4.15.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 60 min.

Des durées expérimentales plus longues entraînent le remplissage graduel des cavités par le tantale nouvellement déposé (90 min, Figure 4.16a,b), et impliquent par conséquent la diminution de la densité moyenne de pores en surface ( $1.8 \times 10^9$  pores/ $\text{cm}^2$ ) et de leur diamètre (environ 67 nm). Une deuxième couche de nature plus homogène et plus compacte finit par couvrir le film poreux, qui reste tout de même observable à quelques endroits (120 min, Figure 4.17a,b).



**Figure 4.16.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 90 min.





**Figure 4.17.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 120 min.

Le renforcement de l'épaisseur et de la densité du revêtement de Ta formé avec l'augmentation du temps d'électrodeposition est confirmé par les différents rapports XPS Ta/(Ni+Ti) mesurés (Table 4.4) : ceux-ci partent d'une valeur de 2.4 après 10 min, stagnent ensuite entre 2.7 et 2.9 jusqu'à 60 min, et augmentent drastiquement pour des durées plus importantes, pour finir par ne plus être déterminables (120 min) en raison de la disparition des signaux Ti2p et Ni2p caractéristiques du substrat. Le rapport F/Ta est quant à lui globalement compris entre 0.1 et 0.3, ce qui témoigne d'une contamination fluorée constante mais relativement modeste. Par ailleurs, l'évolution concomitante du rapport Ni/Ti s'avère particulièrement instructive (Table 4.4) : des temps courts (10, 15 min) résultent en une interface déficiente en Ni ( $\text{Ni}/\text{Ti} < 1$ ), tandis que des temps plus longs révèlent un accroissement de la quantité de Ni, avec des valeurs évoluant de 1.7-1.9 (20, 30, 40 min) à 3.0 (60 min).

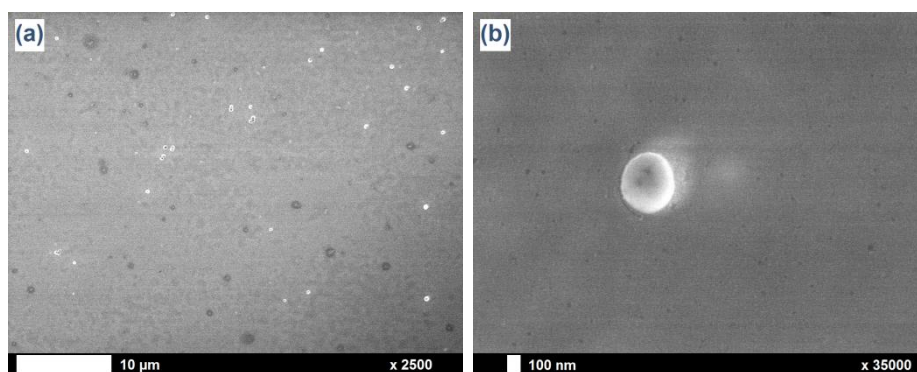
Echantillon	Ta/(Ni+Ti)	F/Ta	Ni/Ti
NiTi « blanc »	//	//	1.03
NiTi/Ta			
10 min	2.40	0.15	0.71
15 min	2.74	0.23	0.91
20 min	2.72	0.13	1.73
30 min	2.79	0.11	1.94
40 min	2.83	0.10	1.71
60 min	2.88	0.12	2.97
90 min	4.57	0.17	Ni seul visible
120 min	Ni, Ti invisibles	//	//

**Table 4.4.** Rapports XPS Ta/(Ni+Ti), F/Ta et Ni/Ti mesurés pour des échantillons de NiTi « blanc » et recouverts de Ta électrodéposé sur NiTi à différents temps.

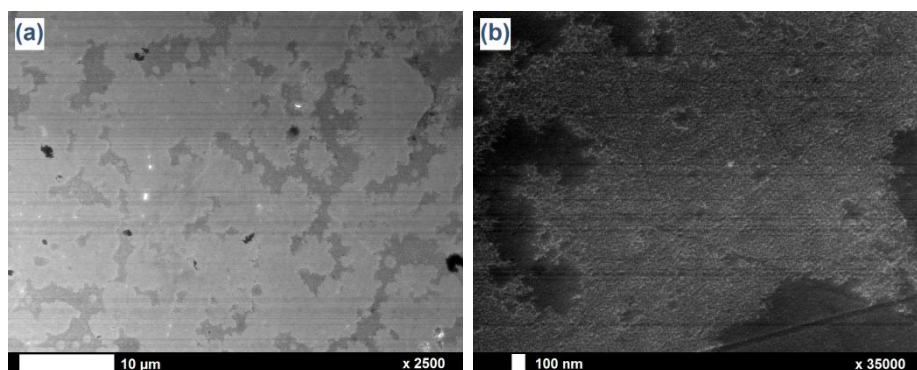
#### 4.2.1.4. Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol : origine de la porosité – rôle des ions fluorures

En tout état de cause, l'explication de la nature intrinsèquement nanostructurée de la couche de Ta réside dans la nature chimique de la plateforme métallique sous-jacente. A titre de comparaison, lorsqu'on applique les mêmes paramètres d'électrodeposition ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h) à des substrats de Ti (cp), il en résulte des dépôts de Ta uniformes, homogènes

et compacts (Figure 4.18a,b) ne présentant aucune particularité morphologique (si ce n'est quelques grains microscopiques sporadiques dont la nature exacte n'a pas pu être déterminée ici). L'électrodeposition de Ta sur des substrats de Ni (cp) aboutit quant à elle à la formation de revêtements hétérogènes (Figure 4.19a,b) avec certaines zones couvertes de minces couches granuleuses de Ta (en gris clair sur la Figure 4.19b) et d'autres zones non-recouvertes (comme le prouvent les griffes de polissage résiduelles observées dans la partie en gris foncé sur la Figure 4.19b).



**Figure 4.18.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur Ti à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h.



**Figure 4.19.** Images MEB de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur Ni à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h.

Dans le cas du Nitinol, les creux nanométriques constitutifs de l'électrodépôt de Ta apparaissent donc comme une conséquence originale et spécifique de la « cohabitation » des éléments Ni et Ti, même s'ils ne sont *a priori* pas retrouvés pour tous les types d'alliages nickel-titane à mémoire de forme. A titre illustratif, l'investigation des électrodépôts de Ta sur NiTi menée par le groupe de F. Endres faisait état de couches épaisses ( $\sim 500 \text{ nm}$ ), denses et adhérentes constituées de fins cristallites. Ceci peut toutefois s'expliquer par les différences au niveau des conditions expérimentales et surtout des substrats spécifiquement exploités : dépôt potentiostatique à  $-2.0 \text{ V}/\text{Pt}$  vs. dépôt galvanostatique à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , température de travail de  $200^\circ\text{C}$  vs.  $25^\circ\text{C}$ , concentration en  $\text{TaF}_5$  de  $0.25 \text{ M}$  vs.  $0.10 \text{ M}$ , substrats de NiTi sous forme de fils vs. plaques, composition Ni/Ti de 50-50 vs. 56-44% at [100, 101].

A travers les résultats récoltés, le processus d'électrodeposition de Ta sur NiTi (56/44% at) donne lieu à trois principaux points de discussion : (1) comment expliquer la persistance en extrême surface de « contaminants » fluorés malgré le post-traitement, (2) de quoi découle l'enrichissement de l'interface NiTi-Ta en Ni, et (3) quelle est l'origine exacte de la nanostructuration poreuse intrinsèque caractéristique du revêtement de Ta ainsi généré ? Au vu de la littérature, une relation d'interdépendance entre ces trois phénomènes peut être établie : elle repose sur l'interaction entre les espèces fluorures ( $F^-$ ) contenues dans la solution de travail et la plateforme de Nitinol présentement exploitée. Dans le domaine biomédical, et plus particulièrement en dentisterie, les composés fluorés sont reconnus pour leurs propriétés thérapeutiques actives, raison pour laquelle ils sont incorporés en petite quantité dans de nombreux médicaments et produits hygiéniques (notamment les dentifrices). Cependant, la toxicité substantielle du fluor, en particulier sous forme d'ions  $F^-$ , peut se révéler problématique dans le cas de concentrations modérées ou fortes et doit donc être considérée avec grande précaution. Dans le contexte spécifique des biomatériaux à base de titane ou d'alliages de celui-ci, il a été démontré qu'un contact direct entre le substrat métallique et une solution riche en entités fluorures pouvait engendrer une rupture de la couche passivante protectrice accompagnée de la formation et de la dissolution de complexes halogénés, résultant *in fine* en un phénomène de corrosion localisée ou généralisée du matériau [37, 268-273]. La présente situation, impliquant différentes sources d'ions  $F^-$  dans le bain expérimental d'électrodeposition ( $TaF_5$  et  $LiF$ ), est donc à même d'entraîner une interaction directe entre des entités fluorures et le substrat de NiTi hautement sensible.

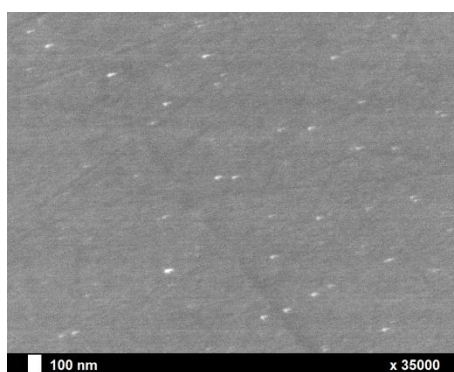
Afin d'investiguer et d'explicitier cette problématique, des manipulations sont réalisées dans des solutions ne contenant pas de source de Ta ( $TaF_5$ ). Les échantillons de NiTi sont donc immergés dans un milieu 0.25 M  $LiF$  dans  $[BMP]Tf_2N$  (sous atmosphère inerte) pendant 1 h à température ambiante, aussi bien à circuit ouvert que sous application d'une densité de courant de  $-100 \mu A/cm^2$  telle qu'exploitée dans le cadre de l'électrodeposition du Ta. Les rapports XPS Ni/Ti des échantillons correspondants sont repris à la Table 4.5. Une diminution significative est observée entre les substrats de NiTi natifs (1.0) et ceux modifiés en milieu  $F^-$  (0.4), ce qui correspond manifestement à un phénomène d'érosion d'entités Ni depuis la surface par les ions  $F^-$  originaires du  $LiF$ .

Echantillon	Ni/Ti
NiTi « blanc »	1.03
NiTi ; 1 h, 0.25 M $LiF$ / $[BMP]Tf_2N$	
Avec courant ( $-100 \mu A/cm^2$ )	0.43
Sans courant	0.44

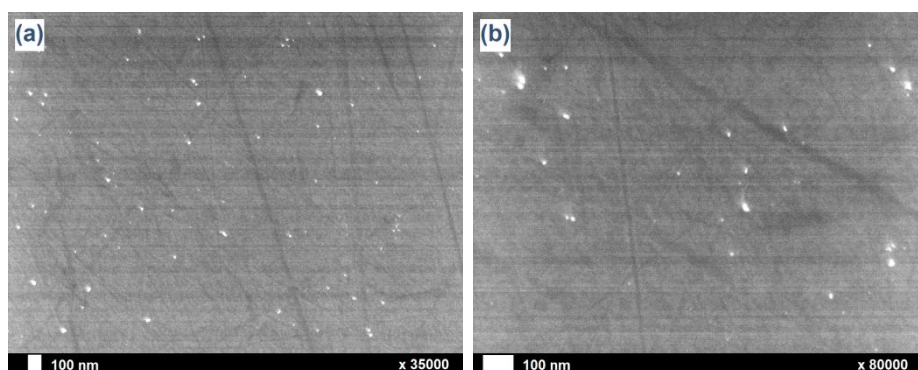
**Table 4.5.** Rapports XPS Ni/Ti mesurés pour des échantillons de NiTi non-modifié et après immersion dans un milieu à base d'ions  $F^-$ .

Les images MEB confirment cette tendance : en comparaison avec les échantillons de NiTi non-modifiés (Figure 4.20), les plaques immergées dans la solution de fluorures avec

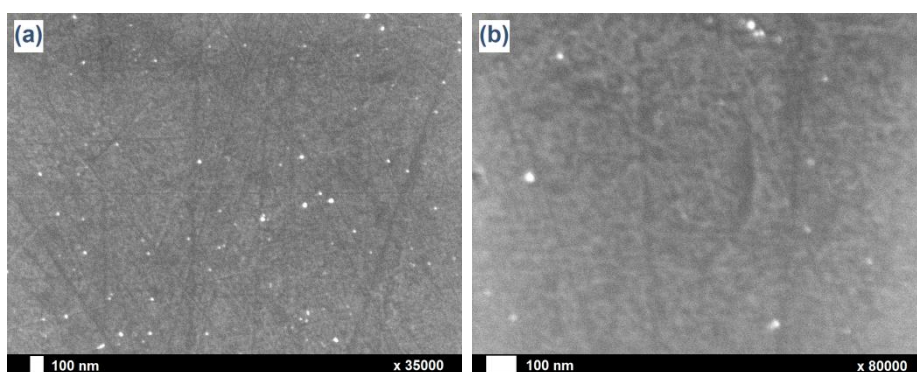
(Figure 4.21a,b) ou sans (Figure 4.22a,b) application d'un courant cathodique témoignent toutes sur l'ensemble de leur surface de très fins creux nanométriques particulièrement bien observés sur les photographies à haute résolution (Figures 4.21b et 4.22b). Ces constatations nous amènent donc à considérer l'action abrasive des ions  $F^-$  sur les substrats bruts de Nitinol comme l'étape précurseur du processus de structuration intrinsèque, à travers la génération de creux nanométriques faisant office de sites *templates* lors du dépôt de Ta sus-jacent et l'obtention du revêtement poreux.



**Figure 4.20.** Image MEB d'un échantillon de NiTi non-modifié.



**Figure 4.21.** Images MEB d'échantillons de NiTi après immersion dans un milieu 0.25 M LiF / [BMP]Tf<sub>2</sub>N, avec application d'une densité de courant de -100 μA/cm<sup>2</sup>.



**Figure 4.22.** Images MEB d'échantillons de NiTi après immersion à circuit ouvert dans un milieu 0.25 M LiF / [BMP]Tf<sub>2</sub>N.

L'impact des fluorures ne se limite pas à des considérations structurales et morphologiques : la simultanéité des phénomènes d'électrodeposition du Ta et d'abrasion du Ni de la surface du NiTi résulterait également en une sorte d'incorporation d'espèces mobiles de type « nickel-fluor » à l'interface entre le substrat et le revêtement. Cette hypothèse serait confirmée par les résultats XPS attestant d'une présence de fluor n'étant pas identifié comme du TaF<sub>5</sub> résiduel (vu que l'énergie du pic Ta4f reste inférieure à 27 eV), ainsi que d'un enrichissement de l'extrême surface en Ni. L'évolution du rapport Ni/Ti en ce sens, déjà discutée à la section précédente (Table 4.4, point 4.2.1.3), est révélatrice : à partir d'une valeur de 1.0 pour un substrat de NiTi natif, le rapport diminue pour des temps courts d'électrodeposition de Ta (0.7-0.9 après 10-15 min) sous l'effet de l'abrasion du Ni par les ions F<sup>-</sup>, pour ensuite augmenter avec le temps vers des valeurs de 1.7-1.9 (20-40 min), voire jusqu'à 3.0 après 60 min. Le rapport Ni/Ta évolue également de façon particulière (Table 4.6) : partant de valeurs relativement faibles pour des temps d'électrodeposition courts (0.2), ce qui indique une forte érosion du Ni par les ions F<sup>-</sup>, il augmente ensuite jusqu'à 0.7 après 20 et 30 min, ce qui peut être expliqué par un phénomène de « piégeage » d'espèces contenant du Ni entre la plateforme de NiTi et l'électrodépôt de Ta en formation. Enfin, le rapport diminue à nouveau pour se stabiliser autour de 0.2-0.3 pour des durées plus importantes (40 min et plus), probablement en raison de la variation de la profondeur d'analyse XPS étant donné l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche de Ta déposée sur la surface.

Echantillon	Ni/Ti	Ni/Ta
NiTi « blanc »	1.03	//
<b>NiTi/Ta</b>		
10 min	0.71	0.17
15 min	0.91	0.18
20 min	1.73	0.70
30 min	1.94	0.67
40 min	1.71	0.22
60 min	2.97	0.26
90 min	Ni seul visible	0.28
120 min	//	//

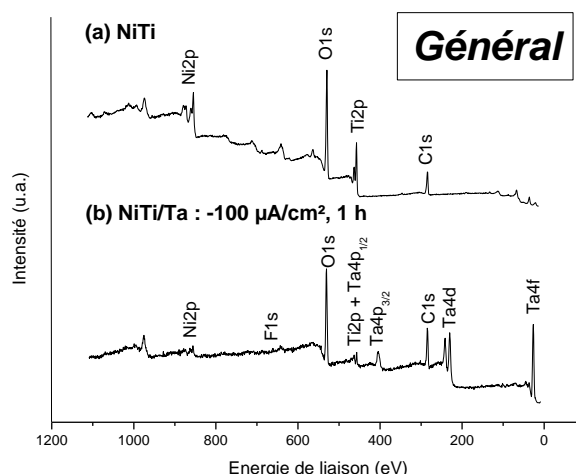
**Table 4.6.** Rapports XPS Ni/Ti et Ni/Ta mesurés pour des échantillons de NiTi « blanc » et recouverts de Ta électrodéposé sur NiTi à différents temps.

En résumé, nous pouvons considérer ces résultats et leurs interprétations comme riches en enseignements. Il semble clair que la présence de Ni en surface et son abrasion par les ions fluorures contenus dans le bain d'électrodeposition exercent une influence positive sur la morphologie du revêtement de Ta en lui conférant spontanément une nanostructuration poreuse dans des conditions expérimentales « douces ». Toutefois, l'enrichissement résultant de l'extrême surface en Ni, de surcroît en présence d'une interface poreuse impliquant un contact résiduel avec l'environnement extérieur potentiellement agressif et nocif, remet en question l'ampleur des capacités de résistance à la corrosion et de biocompatibilité des matériaux ainsi formés.



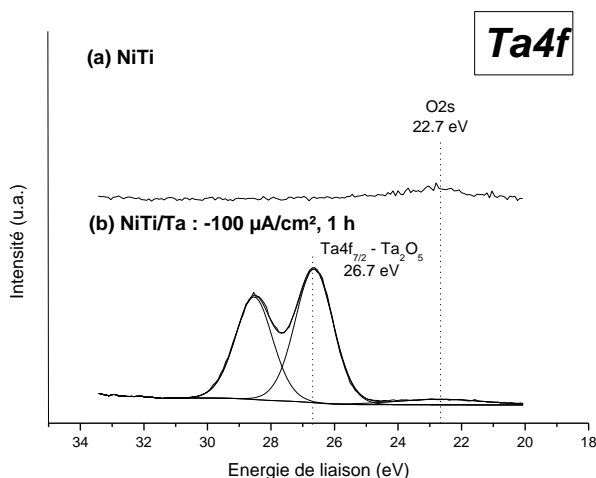
#### 4.2.1.5. Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol (-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h) : caractéristiques de surface

Avant d'explorer plus loin la problématique du Ni à l'interface NiTi-Ta, arrêtons-nous plus en détails sur les caractéristiques de surface des électrodépôts de Ta générés dans les conditions déterminées comme optimales (-100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h) dans l'optique d'obtenir des revêtements nanostructurés de manière régulière et homogène. Analysons tout d'abord la composition chimique des films formés sur base des différents signaux élémentaires identifiés sur le spectre XPS général correspondant (Figure 4.23).



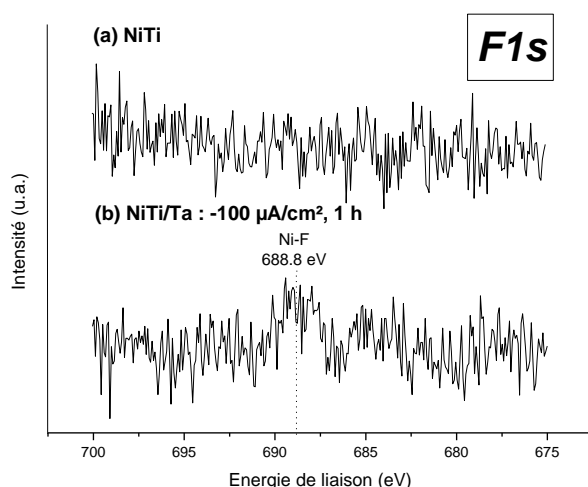
**Figure 4.23.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi non-modifié (a) et de NiTi recouvert d'un électrodépôt de Ta (b) (-100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

La présence du film de tantale sous forme oxydée  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  est attestée par l'énergie de liaison du pic Ta4f mesurée à 26.7 eV (Figure 4.24) [222, 262, 274, 275] : en raison de la forte affinité de l'élément Ta pour l'oxygène, la couche de tantale s'oxyde directement en  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  au contact de l'air ambiant. Par ailleurs, comme mentionné précédemment, aucune trace de  $\text{TaF}_5$  résiduel n'est observée à ce stade (énergie de liaison supérieure à 27 eV) [222, 262].



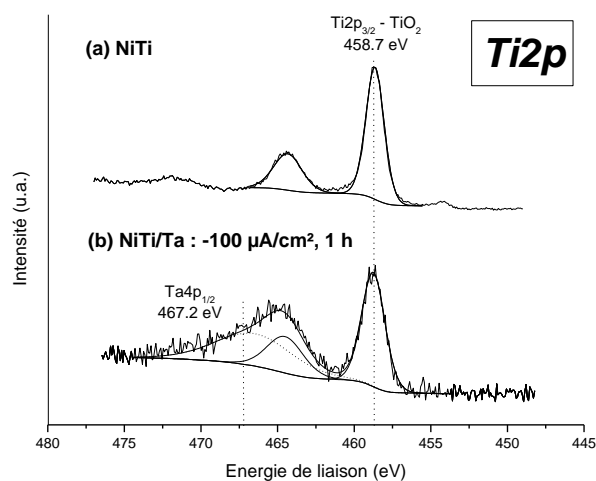
**Figure 4.24.** Spectres XPS Ta4f d'échantillons de NiTi non-modifié (a) et de NiTi recouvert d'un électrodépôt de Ta (b) (-100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

La présence de (faibles) contaminations fluorées révélée par le signal caractéristique F1s (Figure 4.25) à 688.8 eV [222] est donc liée à des composés de type « nickel-fluor (Ni-F) » intercalés entre la plateforme de NiTi et l'électrodépôt de Ta (cf. point 4.2.1.4).

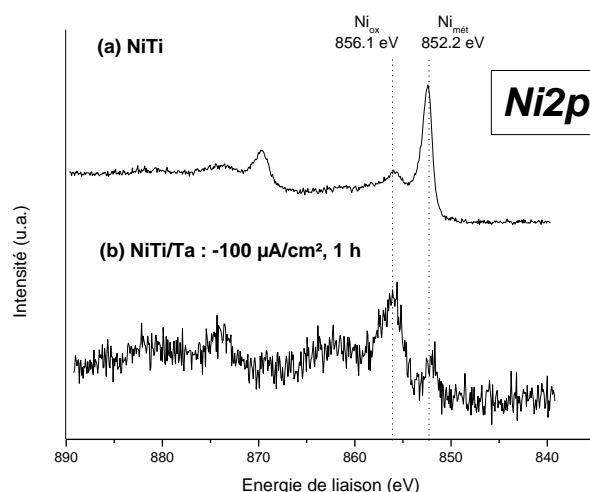


**Figure 4.25.** Spectres XPS F1s d'échantillons de NiTi non-modifié (a) et de NiTi recouvert d'un électrodépôt de Ta (b) ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

Les pics Ti2p et Ni2p, caractéristiques du substrat de NiTi sous-jacent, sont également observés (Figures 4.26 et 4.27, respectivement), ce qui indique que l'épaisseur de la couche de Ta (oxydée) est *a priori* inférieure à 10 nm, limite de détection maximale de l'XPS.



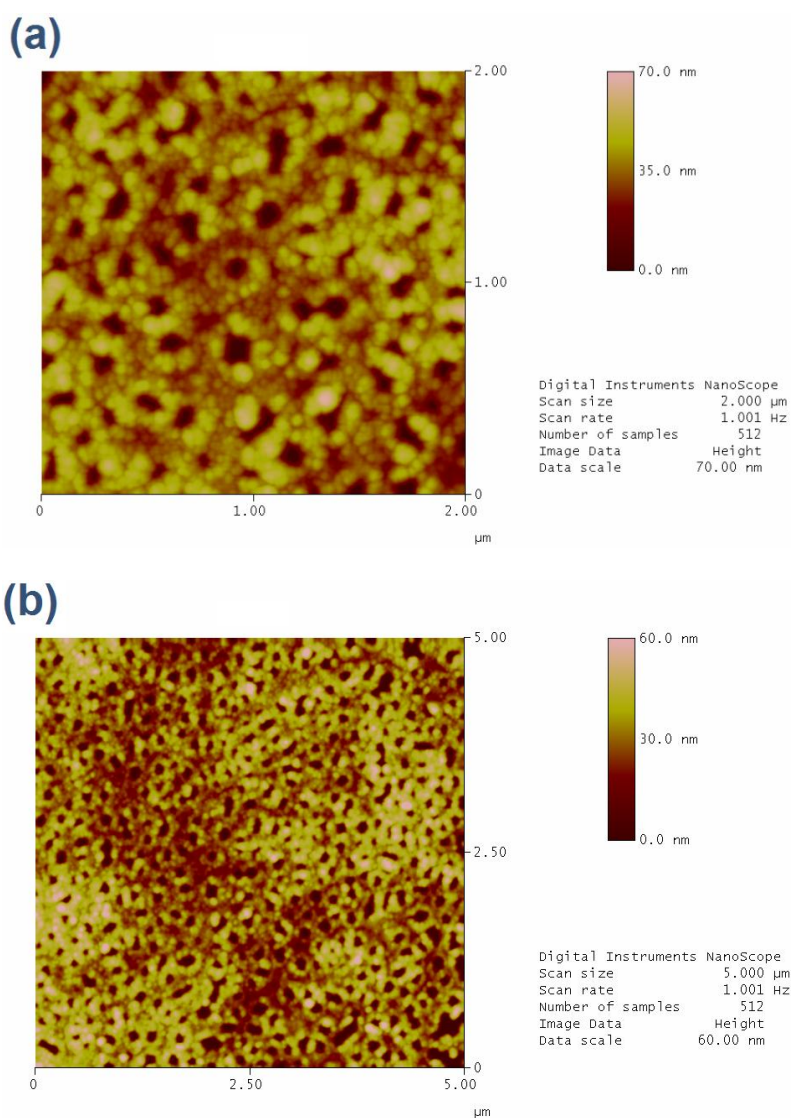
**Figure 4.26.** Spectres XPS Ti2p d'échantillons de NiTi non-modifié (a) et de NiTi recouvert d'un électrodépôt de Ta (b) ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).



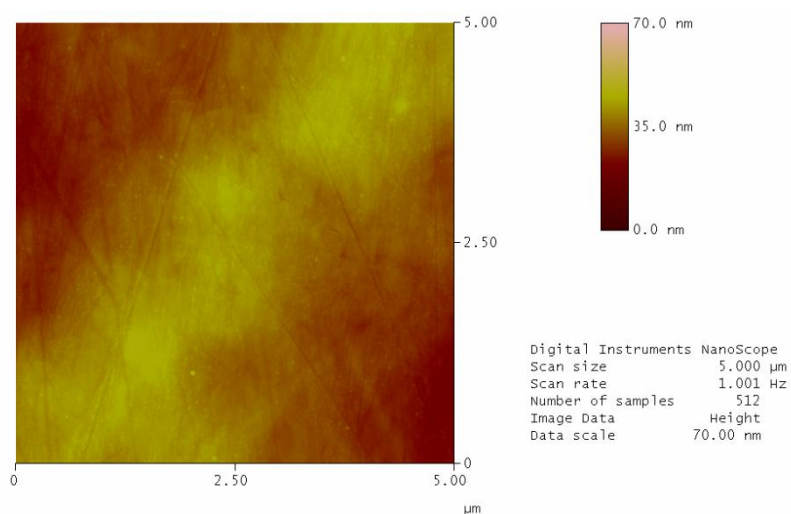
**Figure 4.27.** Spectres XPS Ni2p d'échantillons de NiTi non-modifié (a) et de NiTi recouvert d'un électrodépôt de Ta (b) ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

Malgré le fait qu'un courant cathodique ait été appliqué pendant le processus d'électrodeposition, tant le titane que le nickel sont détectés sous leur forme oxydée :  $\text{TiO}_2$  pour  $\text{Ti}2\text{p}_{(3/2)}$  (énergie de liaison égale à 458.7 eV) et  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  /  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pour  $\text{Ni}2\text{p}_{(3/2)}$  (énergie de liaison égale à 856.1 eV) [34, 222, 276, 277]. Ceci semble signifier qu'une fine couche à base d'oxydes de titane et de nickel persisterait à l'extrême surface de la plateforme de NiTi, directement au contact du dépôt de Ta poreux. Ce phénomène de « non-réduction » n'est pas vraiment surprenant dans le cas du  $\text{TiO}_2$ . Par contre, le nickel oxydé présent à la surface du NiTi aurait dû être réduit de manière concomitante à l'électrodeposition (cathodique) du Ta, ce qui n'est manifestement pas le cas ici. De manière hypothétique, cette observation pourrait être expliquée par le fait qu'une portion du nickel resterait en contact avec l'atmosphère extérieure à travers les pores nanométriques constitutifs de la couche de Ta, et se verrait *de facto* directement réoxydée au contact de l'air ambiant [266].

Sur le plan morphologique, la nanostructuration de la couche de Ta observée par MEB (Figure 4.7) est également mise en évidence par le biais de cartographies AFM (Figure 4.28). Outre les pores circulaires de 100-200 nm de diamètre, on visualise nettement les grains nanométriques constitutifs du dépôt de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  en lui-même (Figure 4.28a). La rugosité (*RMS*) moyenne est estimée à 11.7 nm (une valeur de 16.2 nm est établie par profilométrie mécanique). A titre comparatif, les surfaces de NiTi non-recouvertes font état d'une topographie plane et lisse (rugosité *RMS* de 5.3 nm), sur lesquelles quelques griffes de polissage sont résiduellement visibles (Figure 4.29).



**Figure 4.28.** Cartographies AFM de revêtements de Ta électrodéposés galvanostatiquement sur NiTi à  $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h.



**Figure 4.29.** Cartographie AFM d'une surface de NiTi « non-modifiée ».

Enfin, la mouillabilité des surfaces est évaluée par le biais d'une mesure d'angles de contact. Le caractère hydrophile plus marqué des surfaces de Ta, et donc leur plus grande énergie de surface, est confirmé par l'obtention d'une valeur moyenne de 36° contre 72° pour un substrat de NiTi non-recouvert, élément d'autant plus appréciable que l'attachement des cellules osseuses s'avère meilleur pour des matériaux « moyennement hydrophiles » (avec un angle de contact compris entre 20 et 40°) [245, 278].

#### **4.2.2. Nitinol pré-traité chimiquement**

Dans le but de réduire spécifiquement la quantité de nickel présente en surface des substrats de Nitinol, nous allons maintenant nous focaliser sur l'intérêt d'une modification chimique préalable au processus d'électrodeposition du Ta. Pour ce faire, deux méthodes sont envisagées dans les paragraphes suivants : un électropolissage des échantillons, ou encore un pré-traitement hydrothermique basé sur leur immersion dans un bain d'eau bouillante. Ces deux protocoles ont déjà démontré par ailleurs leur intérêt dans l'optique d'une diminution contrôlée du taux surfacique de Ni avec un important degré de reproductibilité, ainsi que d'un renforcement des propriétés de résistance à la corrosion et de biocompatibilité des (futurs) implants [29, 34, 61, 63, 76, 126, 279-290]. Dans le cas présent, ils devront idéalement garantir le maintien de la capacité de nanostructuration spontanée lors de la formation du revêtement de Ta à la surface du Nitinol par électrodeposition.

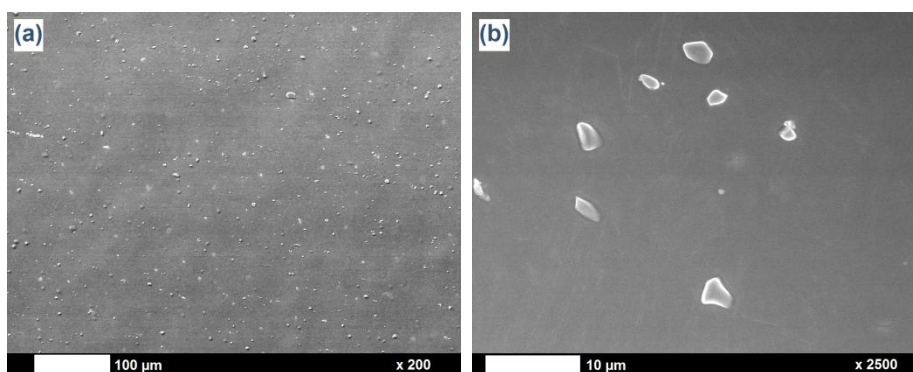
##### **4.2.2.1. Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol électropoli**

Si le polissage mécanique du NiTi jusqu'à obtention d'un effet miroir permet de générer des surfaces planes et lisses jusqu'à une rugosité ( $R_a$ ) inférieure à 10 nm, il se montre parfois sujet à des problèmes de reproductibilité au niveau de la composition de l'extrême surface des échantillons, et se révèle nettement moins commode pour des formes de substrat singulières (*stents*, fils, grilles, ...). Le polissage électrochimique ou *électropolissage*, consistant en une dissolution de la surface métallique sous l'effet d'un courant ou d'un potentiel, constitue en la matière une alternative intéressante. En plus d'être mieux adapté à des échantillons de géométrie plus complexe, il aboutit également à un renforcement de la passivation des substrats et de leurs propriétés de résistance à la corrosion grâce à une réduction substantielle de la quantité de Ni en surface et à une consolidation de la couche d'oxyde (de Ti) subsistant [29, 61, 76, 279-289].

Les électrolytes généralement utilisés pour l'électropolissage de substrats métalliques dont le Nitinol sont composés d'acide(s) sulfurique et/ou phosphorique concentré(s), de mélanges de perchlorates et d'acide acétique, ou encore de solutions d'acide sulfurique dans le méthanol. C'est cette dernière condition qui est reprise ici, d'après les travaux du groupe d'A.W. Hassel [288, 289] : l'électrodissolution des plaques de NiTi est donc réalisée dans 10 mL d'une solution  $H_2SO_4$  3 M dans le méthanol sur base de l'application d'un potentiel (appareillage Volcraft VLP-2403 PRO) de +8.0 V/Pt à l'électrode de travail pendant

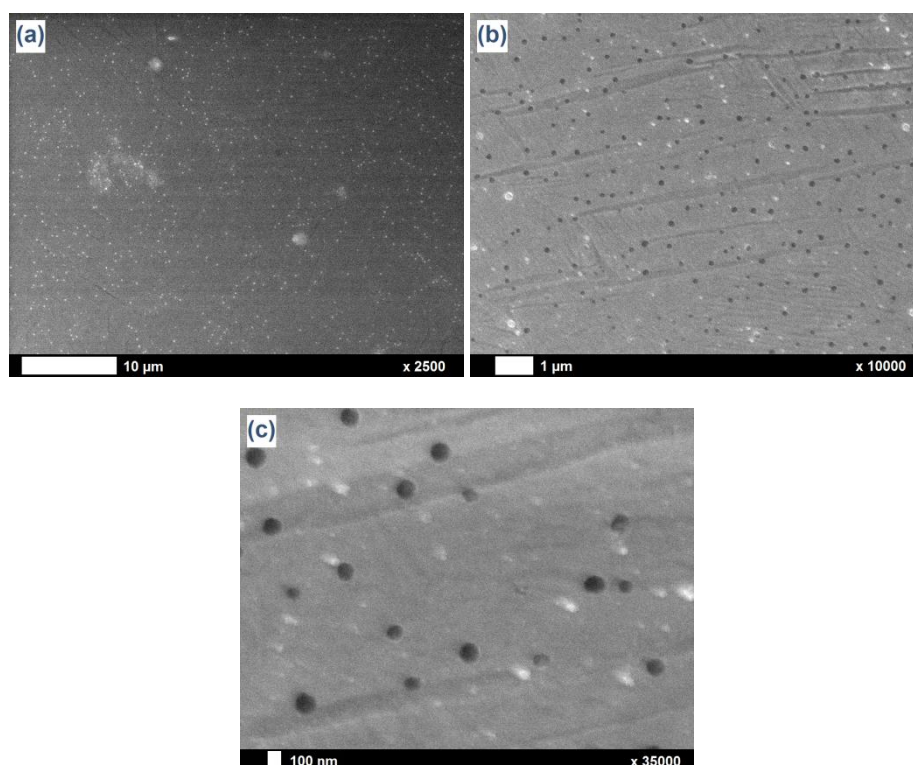
8 min à température ambiante et sous agitation (300 tours/min). Les échantillons sont ensuite soumis à un rinçage sous sonication dans l'éthanol absolu pendant 10 min afin d'éliminer les principales espèces contaminantes puis séchés sous  $N_2$ , pour être analysés tels quels ou recouverts d'une couche de Ta électrodéposée en milieu 0.10 M  $TaF_5$  et 0.25 M LiF dans [BMP]Tf2N, sur base des conditions « standard » ( $-100 \mu A/cm^2$ , 1 h) et du post-traitement « classique » décrits précédemment.

La morphologie des différents échantillons est caractérisée par MEB : l'électropolissage d'un substrat de NiTi « natif » résulte en une surface brillante (effet miroir) présentant de nombreuses aspérités (creux et sillons) ainsi que de petits éclats microscopiques identifiés comme des inclusions de TiC ou de TiNiC [288] (Figure 4.30a,b). La rugosité moyenne  $R_a$ , mesurée par profilométrie mécanique, est estimée à 185 nm (cette forte augmentation par rapport à un protocole de polissage mécanique –  $R_a \sim 5 \text{ nm}$  – n'est d'ailleurs pas dénuée d'intérêt dans la perspective d'un meilleur ancrage mécanique lors de l'implantation osseuse du matériau Nitinol).



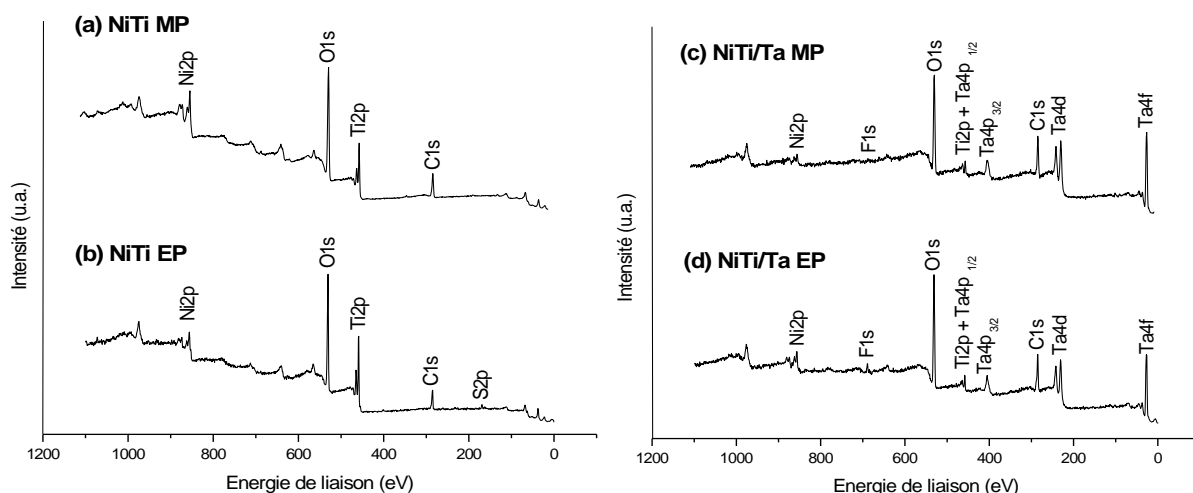
**Figure 4.30.** Images MEB d'échantillons de NiTi électropolis.

Quant aux électrodépôts de Ta recouvrant les plateformes de NiTi électropolies, ils font état d'une structuration spontanée (porosité) : comme avec le NiTi poli mécaniquement (Figure 4.7), les creux observés possèdent une forme circulaire d'environ 100 nm de diamètre. Leur densité paraît toutefois moins importante (estimée à  $3.5 \times 10^8 \text{ pores/cm}^2$ , soit une diminution d'un facteur 10) et leur structuration semble plus aléatoire et moins ordonnée, ce qui serait en tout état de cause lié à la rugosité de surface plus élevée (Figure 4.31a-c).



**Figure 4.31.** Images MEB d'échantillons de NiTi électropolis recouverts d'un électrodépôt de Ta ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

Les spectres XPS généraux (Figure 4.32) mettent en évidence les signaux correspondant au substrat de Nitinol (Ti2p, Ni2p) et, le cas échéant, à l'électrodépôt de tantale (Ta4f) sous forme  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et aux contaminations soufrées et fluorées (S2p, F1s) inhérentes à la composition des bains utilisés. Au regard des rapports élémentaires (Table 4.7), l'électropolissage tel que réalisé ici ne permet pas de réduire significativement la quantité de Ni présente en extrême surface, ni avant (le rapport Ni/Ti passe de 1.03 à 0.89 entre un échantillon de NiTi « blanc » mécaniquement poli et électropoli), ni surtout après modification (avec une valeur de 3.18 en présence de la couche de Ta, soit du même ordre de grandeur que la valeur de 2.97 obtenue dans le cas d'un polissage mécanique du NiTi). Parallèlement, la quantité de Ta déposée en surface se révèle nettement plus faible dans le cas d'une plateforme de NiTi électropolie (rapport Ta/(Ni+Ti) de 0.72 contre 2.88), à l'inverse du taux de contamination fluorée qui s'avère quant à lui près de 5 fois plus important (rapport F/Ta de 0.57 contre 0.12).



**Figure 4.32.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi mécaniquement polis et électropolis, non-modifiés (a,b) et recouverts (c,d) d'un électrodépôt de Ta ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

Echantillon	Ta/(Ni+Ti)	F/Ta	Ni/Ti
<b>NiTi « blanc »</b>			
<i>Mécaniquement poli</i>	//	//	1.03
<i>Electropoli</i>	//	//	0.89
<b>NiTi/Ta</b>			
<i>Mécaniquement poli</i>	2.88	0.12	2.97
<i>Electropoli</i>	0.72	0.57	3.18

**Table 4.7.** Rapports XPS Ta/(Ni+Ti), F/Ta et Ni/Ti mesurés pour des échantillons de NiTi mécaniquement polis et électropolis, non-modifiés et recouverts d'un électrodépôt de Ta ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

Au final, un pré-traitement d'électropolissage ne constitue donc pas, dans le cadre particulier de notre étude, une méthode pleinement appropriée et efficiente dans la perspective de réduire sensiblement la quantité de Ni présente en extrême surface des substrats de Nitinol. Néanmoins, le fait que ceux-ci parviennent à conserver leur capacité de nanostructuration intrinsèque vis-à-vis d'électrodépôts de Ta déposés sur leur surface constitue déjà un résultat significatif en soi.

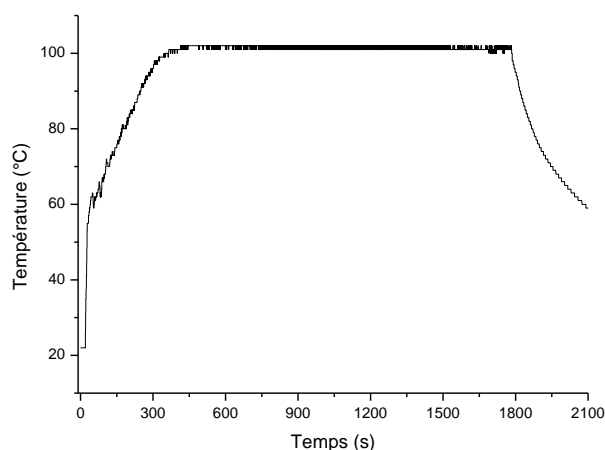
#### 4.2.2.2. Dépôt galvanostatique de tantale sur Nitinol pré-traité hydrothermiquement

L'immersion du Nitinol dans un bain d'eau bouillante est également décrite dans la littérature comme un protocole favorisant l'obtention d'une extrême surface majoritairement constituée d'une couche de  $\text{TiO}_2$  (avec un renforcement de l'épaisseur de celle-ci) et donc quasiment dépourvue de Ni, avec une influence logiquement positive sur le caractère passivant et biocompatible des substrats [29, 34, 61, 63, 285, 287, 290]. De récents travaux menés à ce propos au sein du laboratoire CES par S. Devillers et B. Barthélémy ont évalué l'impact d'un pré-traitement hydrothermique du Nitinol réalisé au moyen d'un chauffage de la solution de manière « conventionnelle » ou « par induction » [126]. Cette dernière méthode, reposant sur les lois de Faraday et de Joule, permet le chauffage direct, local et sans contact d'un métal. En pratique, l'échantillon est disposé au cœur d'un



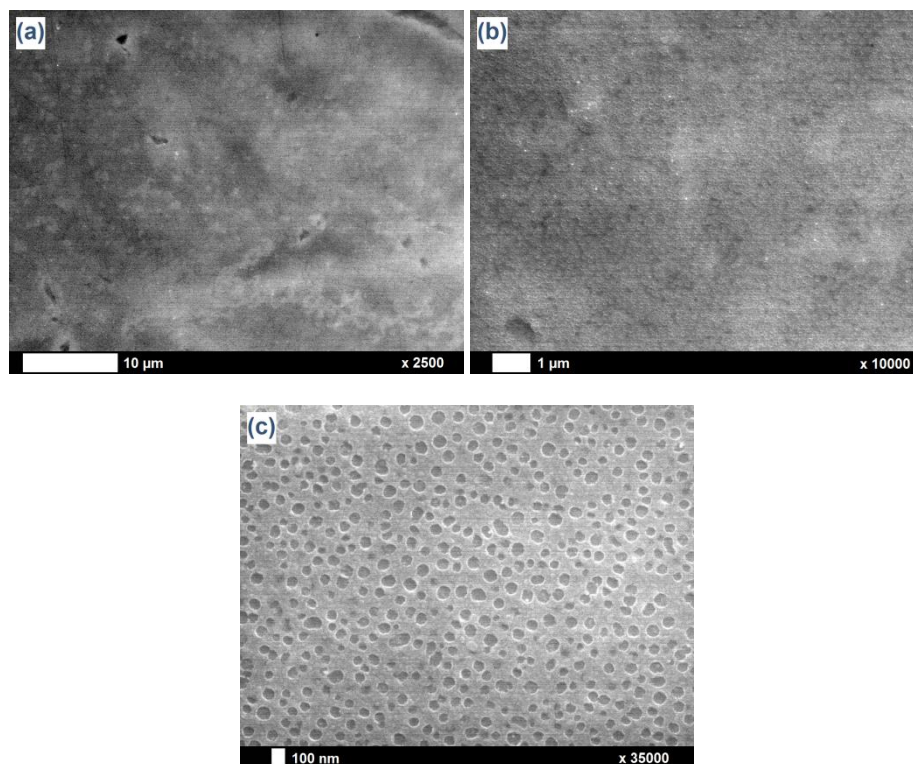
solénoïde parcouru par un courant alternatif à haute fréquence : il se voit ainsi exposé à des variations rapides du champ magnétique environnant qui entraînent l'apparition de courants induits locaux, et donc un accroissement de température par effet Joule. Dans les deux cas, une diminution significative du rapport XPS Ni/Ti est constatée ainsi qu'une augmentation notable de la quantité de groupement hydroxyles présents à la surface du NiTi, et ce de manière un peu plus marquée avec un chauffage par induction. Au niveau de la résistance des substrats à la corrosion, l'ensemble des échantillons traités hydrothermiquement font état d'une réduction considérable de la densité de courant de corrosion [126].

De manière corollaire, ces deux méthodologies sont donc utilisées dans le contexte particulier d'une électrodeposition sus-jacente de Ta sur NiTi. Sont ainsi investigués ici des échantillons de NiTi (préalablement polis mécaniquement) plongés dans 10 mL d'eau (Milli-Q) bouillante (chauffage conventionnel) pendant 30 min ou immergés dans 10 mL d'eau Milli-Q à température ambiante et soumis pendant 30 min à un chauffage continu à 100°C par induction, avec une puissance de sortie de 730 W (le profil de température correspondant est présenté à la Figure 4.33). La comparaison porte aussi bien sur des substrats porteurs d'un électrodépôt de Ta tel que précédemment décrit (milieu 0.10 M  $\text{TaF}_5$  + 0.25 M LiF dans  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  ; -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h ; post-traitement « classique ») que sur des échantillons non-recouverts (« blancs »).

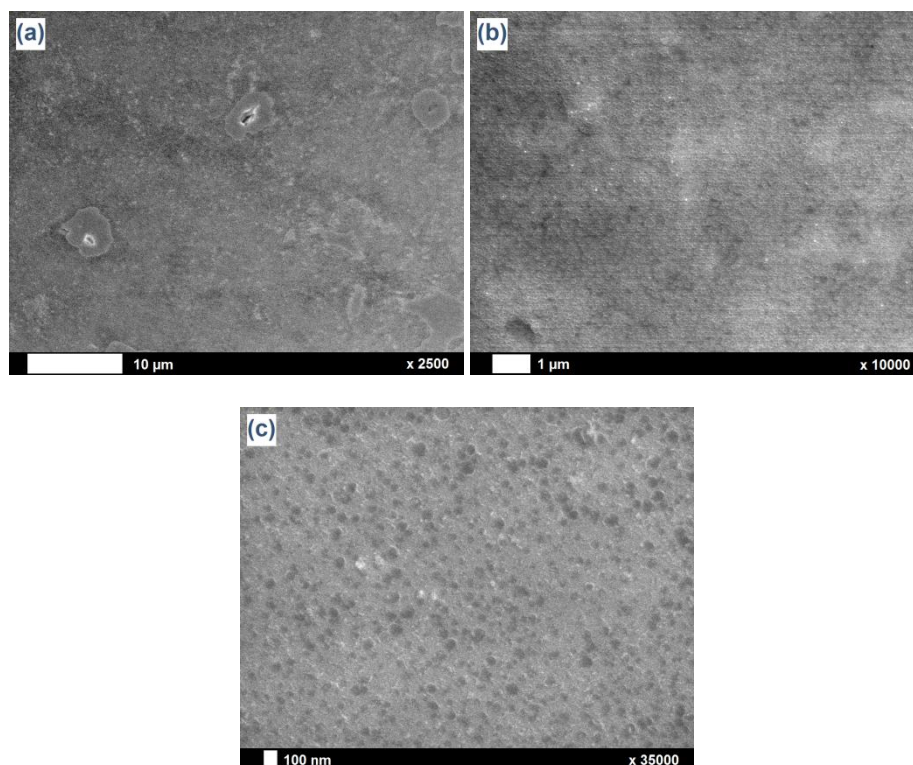


**Figure 4.33.** Profil de température du chauffage par induction d'un échantillon de NiTi dans 10 mL d'eau Milli-Q.

Les observations par MEB des revêtements de Ta générés sur les substrats de NiTi pré-traités hydrothermiquement confirment le maintien d'un caractère nanostructuré, même si plusieurs nuances sont notées en fonction du type de chauffage : alors que la porosité reste bien définie et régulière dans le cas d'un chauffage conventionnel (Figure 4.34a-c), elle se montre nettement plus chaotique et moins uniforme avec un chauffage sous induction magnétique (Figure 4.35a-c). La densité de pores en surface s'inscrit dans le même ordre de grandeur que celle calculée avec une plateforme de NiTi non-prétraitée ( $4.5 \times 10^9$  pores/ $\text{cm}^2$  ; Figure 4.7) :  $7.0 \times 10^9$  pour un chauffage classique et  $3.5 \times 10^9$  pores/ $\text{cm}^2$  pour un chauffage par induction.

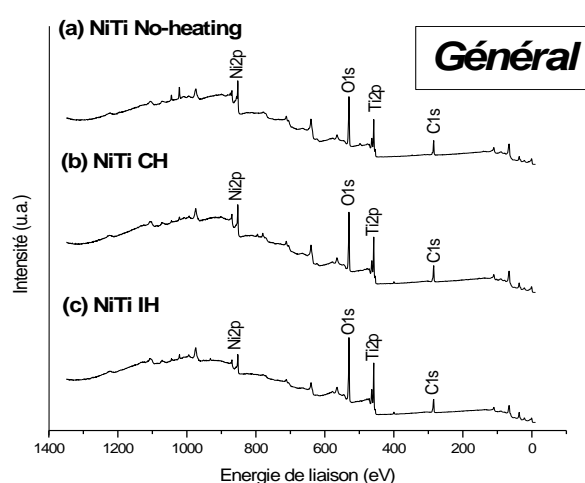


**Figure 4.34.** Images MEB d'échantillons de NiTi pré-traités hydrothermiquement (chauffage conventionnel) et recouverts d'un électrodépôt de Ta ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

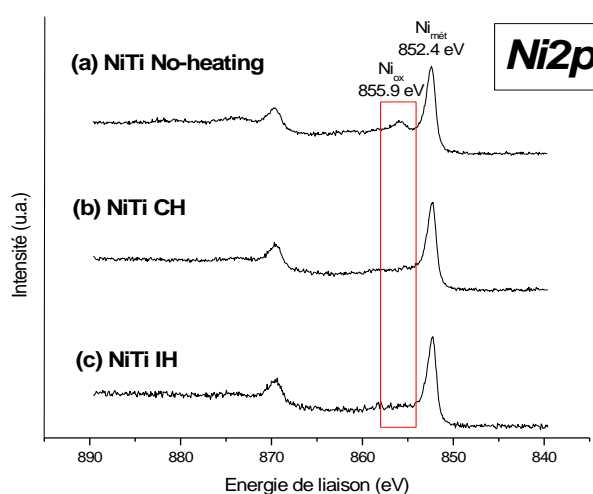


**Figure 4.35.** Images MEB d'échantillons de NiTi pré-traités hydrothermiquement (chauffage par induction) et recouverts d'un électrodépôt de Ta ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

Du point de vue de l'analyse XPS, une première discussion peut être menée au niveau des substrats de NiTi non-recouverts. Les spectres généraux correspondants (Figure 4.36) ainsi que ceux relatifs au niveau de cœur Ni2p (Figure 4.37) témoignent clairement d'un impact direct du pré-traitement hydrothermique appliqué sur la quantité et la nature du nickel détecté. Comme démontré précédemment [126], sa présence en extrême surface du Nitinol se voit considérablement réduite lorsque celui-ci est immergé dans l'eau bouillante, et ce de manière plus marquée dans le cas d'un chauffage par induction (rapport Ni/Ti égal à 0.23 – Table 4.8) par rapport à un chauffage conventionnel (Ni/Ti = 0.43). Cette tendance s'exprime aussi qualitativement à travers la disparation progressive, par rapport au NiTi non-pré-traité hydrothermiquement, de la contribution correspondant au nickel oxydé présent en surface (d'énergie de liaison égale à 855.9 eV) sur le spectre du niveau de cœur Ni2p (Figure 4.37).



**Figure 4.36.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi (polis mécaniquement) sans pré-traitement hydrothermique (a ; *No-heating*), avec pré-traitement hydrothermique sous chauffage conventionnel (b ; CH – *Classical Heating*) et sous chauffage par induction (c ; IH – *Induction Heating*).

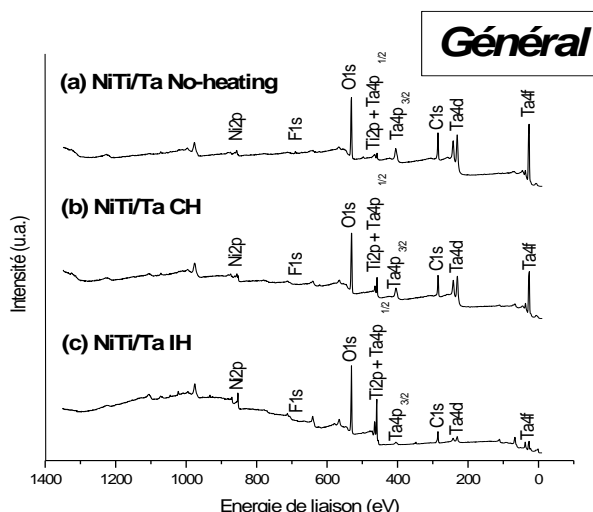


**Figure 4.37.** Spectres XPS Ni2p d'échantillons de NiTi (polis mécaniquement) sans pré-traitement hydrothermique (a ; *No-heating*), avec pré-traitement hydrothermique sous chauffage conventionnel (b ; CH) et sous chauffage par induction (c ; IH).

Echantillon	Ta/(Ni+Ti)	F/Ta	Ni/Ti	Ni/Ta
<b>NiTi « blanc »</b>				
Non-prétraité hydrothermalement	//	//	1.03	//
Chauffage conventionnel	//	//	0.43	//
Chauffage par induction	//	//	0.23	//
<b>NiTi/Ta</b>				
Non-prétraité hydrothermalement	2.88	0.12	2.97	0.26
Chauffage conventionnel	0.97	0.08	0.74	0.44
Chauffage par induction	0.10	0.19	0.25	2.04

**Table 4.8.** Rapports XPS Ta/(Ni+Ti), F/Ta, Ni/Ti et Ni/Ta mesurés pour des échantillons de NiTi soumis (ou non) à un prétraitement hydrothermique, non-modifiés et recouverts d'un électrodépôt de Ta ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h).

Les effets quantitatifs du pré-traitement hydrothermique sur la teneur surfacique en Ni sont également retrouvés à l'issue de l'électrodeposition du Ta sur les différents substrats (spectres XPS généraux présentés à la Figure 4.38) : le rapport Ni/Ti après dépôt se voit diminué d'un facteur 4 après un chauffage classique (0.74 contre 2.97 – Table 4.8) et d'un facteur 12 après un chauffage par induction (0.25 contre 2.97). Toutefois, cette baisse doit être analysée au regard d'une plus faible quantité de tantale électrodéposée, qui se traduit par la diminution du rapport Ta/(Ni+Ti) depuis une valeur de 2.88 sans pré-traitement hydrothermique à 0.97 après chauffage classique et 0.10 après chauffage par induction (Table 4.8). Le « rapport de force » entre éléments Ni et Ta à l'extrême surface des échantillons s'avère donc plutôt défavorable à ce dernier lorsque le substrat subit un pré-traitement à l'eau bouillante : si le ratio Ni/Ta n'évolue que très peu après un chauffage classique du NiTi (de 0.26 à 0.44), il augmente drastiquement après un chauffage par induction (2.04).



**Figure 4.38.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi/Ta (polis mécaniquement) sans pré-traitement hydrothermal (a ; *No-heating*), avec pré-traitement hydrothermique sous chauffage conventionnel (b ; CH) et sous chauffage par induction (c ; IH).

Un pré-traitement hydrothermique du Nitinol s'avère donc plutôt convaincant dans la double optique de maintenir la nanostructuration poreuse au niveau de l'électrodépôt de

tantale sus-jacent et de réduire la teneur surfacique en nickel. Néanmoins, les surfaces générées paraissent être moins recouvertes de Ta lorsqu'on les compare à leurs équivalents non-prétraités. Il a également été montré qu'un chauffage par induction renforçait les différentes tendances (plus de Ni éliminé, moins de Ta déposé) par rapport à un chauffage conventionnel. A ce titre, l'exploitation de profils séquentiels de chauffage (sous induction), avec une alternance de phases de réchauffement et de refroidissement du bain d'eau Milli-Q, constitue une piste de réflexion intéressante dans l'optique de rendre plus « doux » le protocole de pré-traitement [126].

### 4.3. Synthèse

L'étude approfondie des conditions d'élaboration de revêtements de tantale sur Nitinol par électrodeposition en milieu liquide ionique vise à améliorer les avantages mécaniques, physico-chimiques et biologiques du Nitinol à travers un renforcement substantiel de la biocompatibilité des plateformes et de leurs propriétés de résistance à la corrosion. L'exploration et l'optimisation, à partir d'études préalables, des principaux paramètres expérimentaux engagés a permis de mettre en évidence la formation, sur base de conditions expérimentales simples et « douces », de couches ultraminces et homogènes présentant une nanostructuration poreuse intrinsèque et régulière particulièrement intéressante dans la perspective d'une intégration osseuse. L'impact et le rôle en la matière du mode, de l'intensité et du temps d'électrodeposition, ainsi que la présence dans la solution de travail d'ions fluorures réactifs vis-à-vis du Nitinol, ont été clairement et spécifiquement discutés. Ces résultats peuvent dès lors être considérés comme un acquis majeur, spécifiquement mis en évidence par ce travail de thèse.

En tout état de cause, l'ensemble des observations énoncées permet d'établir une relation directe entre le ratio et la nature du nickel résiduellement présent en extrême surface du Nitinol et les caractéristiques chimiques et morphologiques de la couche de tantale déposée, et ce aussi bien sur le plan qualitatif (ampleur et définition de la nanostructuration poreuse) que quantitatif (épaisseur du film et densité de pores en surface). L'investigation et l'optimisation de cet aspect, envisagées ici de manière introductive et exploratoire à travers l'étude de deux méthodologies de pré-traitement du Nitinol (électropolissage et immersion dans l'eau bouillante), pourront (devront) être développées dans le futur afin d'obtenir *in fine*, avec un degré optimal de contrôle et de sensibilité, des plateformes et des interfaces directement exploitables en tant que biomatériaux osseux.

# Chapitre V

## Auto-assemblage moléculaire d'acides phosphoniques

---

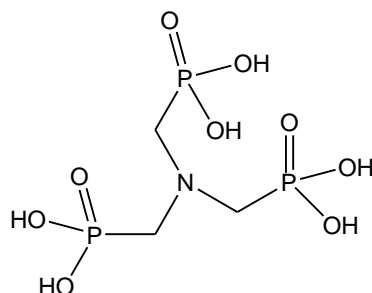
*Cette quatrième partie de résultats expérimentaux est consacrée à la modification contrôlée de substrats de Nitinol natifs et préalablement recouverts d'un électrodépôt de tantale par des monocouches auto-assemblées d'acides phosphoniques mono- et polyfonctionnels.*

*Au-delà de la caractérisation physico-chimique et morphologique des surfaces, une attention particulière sera accordée à leur investigation électrochimique, menée aussi bien à une échelle globale que locale. L'impact des différents revêtements sur la bioactivité osseuse sera également évalué.*

## 5.1. Principes et état de l'art

L'auto-assemblage moléculaire d'acides organophosphoniques sur des substrats de titane, Nitinol et tantale a été substantiellement décrit et commenté dans la littérature. Parmi les paramètres étudiés, le mode de greffage (mono-, bi- et/ou tridentate), la nature de l'espaceur (chaîne alkyle linéaire ou branchée) ou encore le type de fonction terminale introduite (méthyle, amine, alcool, acide carboxylique et dérivés, aromatiques, halogènes, polyéthylèneglycol, ...) reviennent fréquemment. Les prochains paragraphes traiteront spécifiquement de la modification de plateformes de NiTi recouvertes d'électrodépôts de Ta. Ces surfaces impliquent plusieurs différences en matière d'ancrage et de stabilité des SAMs d'acides phosphoniques : ainsi, là où le Ti entraîne principalement un greffage bi- et/ou tridentate [128, 129, 291-293], le NiTi témoigne d'une chimisorption de nature mono- et/ou bidentate [129, 231, 294-296]. Quant au Ta, les quelques articles correspondants renseignent un assemblage de type mono- et/ou bipied [293, 297].

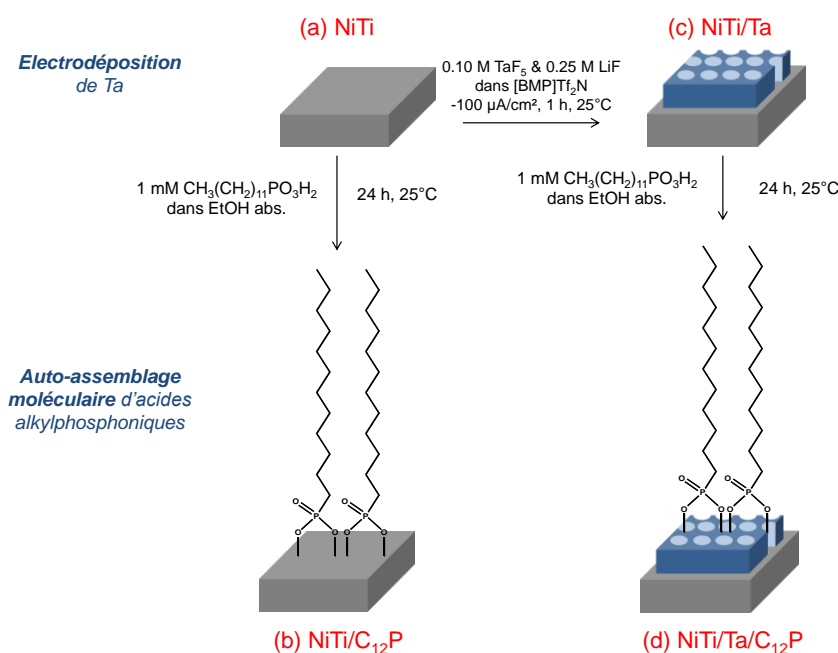
D'un point de vue plus appliqué, la sélection adéquate du groupement terminal en fonction du type d'interaction recherché à l'interface s'avère décisive : au-delà des études relatives à l'agencement et à l'organisation de monocouches terminées par des fonctions  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$  ou encore  $-\text{COOH}$  ainsi qu'à leurs propriétés barrière vis-à-vis des phénomènes de corrosion (entre autres) [68, 69, 111, 112, 117, 128, 129, 133, 291, 296, 298-301], d'autres travaux décrivent par ailleurs le comportement et le rôle de tels films organiques en tant que promoteurs d'adhésion pour réactions de polymérisation (avec des fonctions terminales de type  $-\text{Br}$ , thiophène, pyrrole, polyéthylèneglycol, ...) [125, 224, 293, 302]. Dans l'optique de renforcer les phénomènes de croissance osseuse sur les plateformes de NiTi et de NiTi/Ta présentement générées, nous exploiterons ici des molécules porteuses de plusieurs fonctions acide phosphonique : certains groupements seront ainsi utilisés comme éléments d'ancrage, tandis que d'autres resteront disponibles en surface en tant qu'éléments terminaux pouvant interagir avec le milieu extérieur [292, 303-306]. Nous aurons plus particulièrement recours à l'acide amino-triméthylène phosphonique (ATMP – Figure 5.1) en tant qu'agent de complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  contenus dans le liquide physiologique, et ce dans la continuité directe des études préalablement réalisées au sein du laboratoire CES pour des substrats de Ti [124, 218].



**Figure 5.1.** Structure moléculaire de l'acide amino-triméthylène phosphonique (ATMP).

## 5.2. Auto-assemblage moléculaire d'acides monophosphoniques linéaires

Les premières investigations relatives au greffage d'acides organophosphoniques sur surfaces de NiTi et NiTi/Ta s'intéressent à un adsorbat « standard » de type monopode et présentant un espaceur linéaire sous la forme d'une chaîne alkyle composée de 12 atomes de carbone, soit l'acide *n*-dodécylphosphonique  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$  (abrégé  $\text{C}_{12}\text{P}$ ). Etant donné le caractère exploratoire de cette étude, les conditions expérimentales d'auto-assemblage de ces molécules sont établies de manière pragmatique (autrement dit sans optimisation approfondie des paramètres solvant, temps, température et pH) à partir des précédents travaux de J. Denayer [307]. La modification est ainsi réalisée dans un milieu 1 mM en  $\text{C}_{12}\text{P}$  dans l'éthanol absolu pendant 24 h à température ambiante (25°C), et ce aussi bien sur des échantillons de Nitinol « bruts » (après polissage mécanique et traitement UV-ozone) que des substrats recouverts d'un électrodépôt de Ta d'après les conditions optimales décrites au chapitre IV : dépôt galvanostatique ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h) à température ambiante en milieu 0.10 M  $\text{TaF}_5$  & 0.25 M LiF dans le liquide ionique  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  (Figure 5.2) [308].



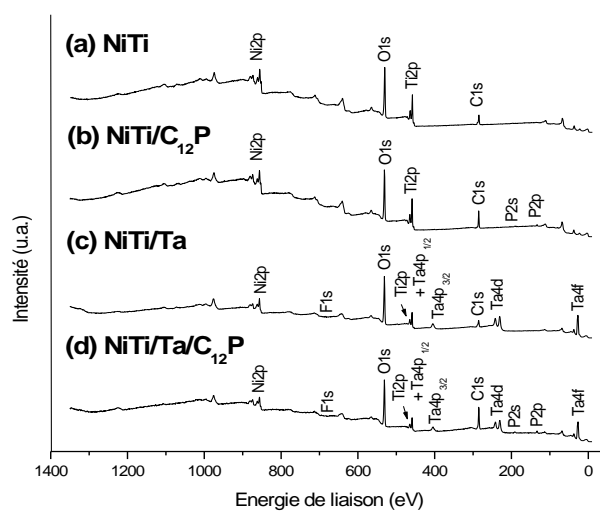
**Figure 5.2.** Protocoles de modification d'échantillons de NiTi (a) par un auto-assemblage moléculaire d'acide dodécylphosphonique « NiTi/ $\text{C}_{12}\text{P}$  » (b), par un électrodépôt de Ta « NiTi/Ta » (c) et par une combinaison des deux traitements « NiTi/Ta/ $\text{C}_{12}\text{P}$  » (d) [308].

### 5.2.1. Caractérisations de surfaces : XPS, angles de contact

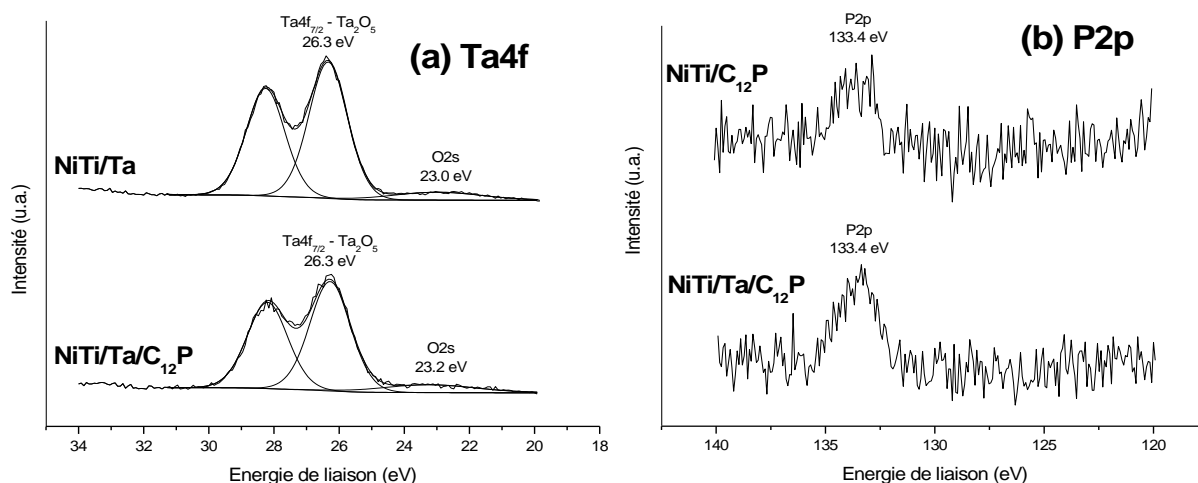
La nature des différents traitements de surface du NiTi est qualifiée et quantifiée par des analyses XPS. Les signaux propres aux régions de cœur Ni2p et Ti2p sont visibles sur chacun des spectres généraux (Figure 5.3), ce qui témoigne dans tous les cas de l'accessibilité résiduelle du NiTi sous-jacent aux photoélectrons incidents. Les pics caractéristiques du



tantale (notamment Ta4p, Ta4d et Ta4f) sont observés sur les échantillons NiTi/Ta et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P, confirmant la présence d'une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (énergie de liaison du signal Ta4f égale à 26.3 eV – Figure 5.4a) [222, 262]. Un très faible signal lié à une contamination fluorée (F1s) provenant du bain d'électrodéposition est également détecté dans les deux cas. Parallèlement, le greffage des molécules de C<sub>12</sub>P est validé par l'augmentation significative de l'intensité du pic C1s sur les spectres généraux des échantillons NiTi/C<sub>12</sub>P et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P, ainsi que par l'apparition correspondante des signaux liés au phosphore (P2s et P2p) sous forme phosphonate (énergie de liaison du signal P2p égale à 133.4 eV – Figure 5.4b) [222, 231].



**Figure 5.3.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi (a), NiTi/C<sub>12</sub>P (b), NiTi/Ta (c) et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P (d).



**Figure 5.4.** Spectres XPS Ta4f (a) et P2p (b) d'échantillons de NiTi modifiés par un électrodépôt de Ta et/ou une monocouche auto-assemblée de C<sub>12</sub>P.

La Table 5.1 rapporte les différents pourcentages élémentaires et les rapports atomiques mesurés pour les 4 échantillons. Comme mentionné précédemment (chapitre IV point 4.2.1), l'extrême surface passe d'un état où le Ti est majoritaire pour le NiTi non-modifié (Ni/Ti < 1) à un excès de Ni pour le NiTi modifié par le Ta (Ni/Ti > 1), et ce de manière intrinsèquement

liée au mécanisme d'électrodéposition du Ta sur NiTi [266]. En ce qui concerne l'auto-assemblage du C<sub>12</sub>P, son efficacité est démontrée au regard des ratios C/P propres aux substrats NiTi/C<sub>12</sub>P et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P : les valeurs expérimentales (respectivement 13.0 et 14.2) sont en effet très proches de la valeur théorique (12.0), la légère différence s'expliquant par la présence de faibles contaminations carbonées inhérentes aux protocoles expérimentaux.

Echantillon	C1s (%)	O1s (%)	Ni2p (%)	Ti2p (%)	P2p (%)	Ta4f (%)	F1s (%)	C/P
NiTi	19.9	50.7	13.5	15.9	//	//	//	//
NiTi/C <sub>12</sub> P	32.4	43.9	9.9	11.3	2.5	//	//	13.0
NiTi/Ta	25.2	53.0	5.7	2.4	//	13.0	0.7	//
NiTi/Ta/C <sub>12</sub> P	41.1	40.7	2.8	2.2	2.9	9.6	0.7	14.2

**Table 5.1.** Pourcentages atomiques XPS et rapports C/P mesurés pour des échantillons de NiTi, NiTi/C<sub>12</sub>P, NiTi/Ta et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P.

Au-delà des résultats XPS, la bonne qualité des traitements de surface est également attestée par la mesure d'angles de contact. L'augmentation de la mouillabilité apportée par la couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (36° pour NiTi/Ta vs. 72° pour NiTi), constituant un élément favorable dans l'optique d'un attachement de cellules osseuses, a déjà été rapportée précédemment [245]. *A contrario*, la SAM de C<sub>12</sub>P aboutit logiquement à un accroissement du caractère hydrophobe de la surface de par la présence d'un groupement méthyle à l'extrémité de la chaîne alkyle. Les valeurs moyennes mesurées (89° pour NiTi/C<sub>12</sub>P vs. 104° pour NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P) tendent progressivement vers les 110-112° caractéristiques d'un -CH<sub>3</sub> terminal [309]: les molécules de C<sub>12</sub>P greffées sur un électrodépôt de Ta présenteraient ainsi des chaînes alkyles orientées plus perpendiculairement par rapport à la surface que dans le cas d'une modification d'un échantillon de NiTi brut.

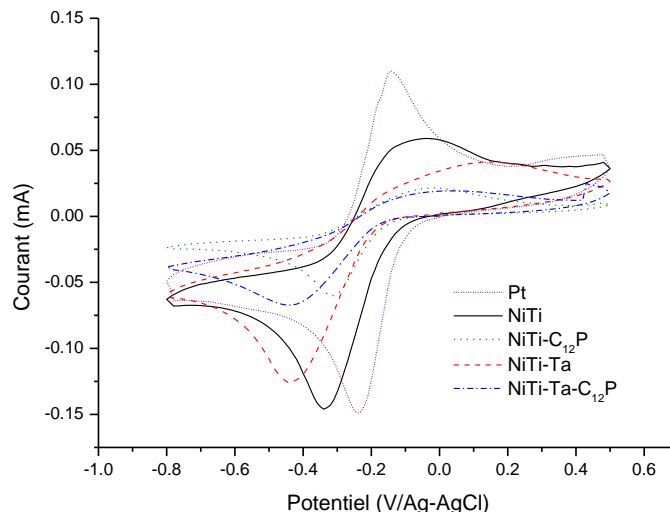
### 5.2.2. Caractérisations électrochimiques

Outre les analyses relatives à la composition chimique et à la morphologie des interfaces NiTi/C<sub>12</sub>P, NiTi/Ta et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P (XPS, MEB, angles de contact, mesure de rugosité, ...), il est également crucial d'investiguer leurs propriétés électrochimiques, en particulier dans la perspective d'évaluer et de contrôler leurs capacités protectrices contre les phénomènes de corrosion généralisée et/ou localisée dans un environnement biologique. Les techniques exploitées à cette fin se concentrent pour la plupart sur des observations à une échelle globale (millimétrique) : voltammétrie linéaire (courbes de polarisation), voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) [65, 72, 287, 310]. D'autres méthodes comme la microscopie électrochimique à balayage (*Scanning Electrochemical Microscopy*, SECM) peuvent également s'avérer utiles afin de décrire à une échelle plus locale (micrométrique) la réactivité électrochimique de différents matériaux métalliques, et en particulier des couches d'oxydes formées spontanément sur leur surface [110, 311-313]. H.S. White et ses collaborateurs ont ainsi pu mettre en évidence, par le biais d'analyses SECM, la présence de « zones électrochimiquement actives » caractéristiques sur différentes surfaces (dont TiO<sub>2</sub> et

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) correspondant à des sites précurseurs de corrosion par piqûres [314-320]. Ces travaux peuvent dès lors être considérés ici dans le but de caractériser des électrodépôts métalliques (Ta) et/ou des SAMs (C<sub>12</sub>P) recouvrant des surfaces solides (NiTi). La solution électrolytique utilisée pour l'occasion est constituée de 5 mM Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> (médiateur) et de 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (électrolyte support) dans l'eau Milli-Q : le choix du chlorure de ruthéniumhexamine comme sonde redox se justifie par sa plus grande stabilité et sa relative neutralité réactionnelle vis-à-vis du substrat de NiTi dans la gamme de potentiels considérée (globalement entre -1 et +1 V/Ag-AgCl) [308].

### 5.2.2.1. Voltammétrie cyclique (CV)

Avant d'entamer l'étude SECM, le potentiel des différents échantillons de NiTi (natifs ou modifiés par C<sub>12</sub>P et/ou Ta) est balayé à une vitesse de 20 mV/s au sein de la fenêtre -0.8 / +0.5 V/Ag-AgCl à partir d'une valeur de 0 mV (potentiel initial) dans le sens des potentiels négatifs. Les courbes de CV obtenues (Figure 5.5) permettent d'évaluer d'un point de vue qualitatif et quantitatif l'effet bloquant apporté par l'électrodépôt de Ta et/ou la monocouche de C<sub>12</sub>P recouvrant le NiTi sur le transfert d'électrons entre l'échantillon et la sonde Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>. Les mêmes courbes mesurées dans des solutions ne contenant que l'électrolyte support K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (« blancs ») ne font d'ailleurs état d'aucune réponse caractéristique, ce qui confirme que le signal observé provient uniquement de la réaction de transfert d'électrons avec le médiateur.



**Figure 5.5.** Courbes de voltammétrie cyclique d'échantillons de Pt, NiTi, NiTi/C<sub>12</sub>P, NiTi-Ta et NiTi-Ta/C<sub>12</sub>P mesurées en milieu aqueux 5 mM Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> et 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Pour l'ensemble des surfaces investiguées, l'allure des courbes de CV s'apparente bien au voltammogramme traditionnellement mesuré pour le système redox Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> tel qu'observé avec une électrode inerte (ici Pt ; Figure 5.5). La vague de balayage retour, rendant compte pour des potentiels  $E_{\text{substrat}} > -0.2$  V/Ag-AgCl de l'oxydation de l'espèce Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> électrogénérée lors du balayage aller, fait toutefois état d'une réponse de moins bonne qualité, probablement en raison de la nature oxydée des surfaces de NiTi et NiTi-Ta

(sous forme  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Comme il a déjà été démontré pour des surfaces de  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ , considérées comme des semi-conducteurs de type n à large bande, la réoxydation incomplète de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  peut être indicatrice de la position du bord de leur bande de conduction ( $E_{cb}$ ), qui serait dès lors plus négatif que la valeur formelle du potentiel  $E^0$  du système  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  [319]. C'est pourquoi nous ne considérerons au cours de l'analyse qui va suivre que le pic cathodique mesuré lors du balayage CV aller des 4 échantillons.

Des différences notables sont observées à ce stade, aussi bien en matière de densité de courant  $i_p$  que de potentiel de pic  $E_p$  (Table 5.2). Ainsi, les valeurs de  $i_p$  diminuent lorsqu'une SAM de  $\text{C}_{12}\text{P}$  est greffée (de -0.146 et -0.126 mA pour  $\text{NiTi}$  et  $\text{NiTi}/\text{Ta}$ , respectivement, à -0.060 et -0.067 mA pour  $\text{NiTi}/\text{C}_{12}\text{P}$  et  $\text{NiTi}/\text{Ta}/\text{C}_{12}\text{P}$ , respectivement). Quant aux valeurs de  $E_p$ , elles se voient déplacées vers des potentiels plus cathodiques lorsque l'électrodépôt de Ta est présent (de -0.34 et -0.31 V pour  $\text{NiTi}$  et  $\text{NiTi}/\text{C}_{12}\text{P}$ , respectivement, à -0.45 et -0.44 V pour  $\text{NiTi}/\text{Ta}$  et  $\text{NiTi}/\text{Ta}/\text{C}_{12}\text{P}$ , respectivement).

Echantillon	$i_p$ (mA)	$E_p$ (V/Ag-AgCl)	$k_{app}^0$ ( $10^{-4}$ cm/s)
<b>NiTi</b>	-0.146	-0.34	3.1
<b>NiTi/C<sub>12</sub>P</b>	-0.060	-0.31	2.9
<b>NiTi/Ta</b>	-0.126	-0.45	0.92
<b>NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P</b>	-0.067	-0.44	0.87

**Table 5.2.** Courants  $i_p$  et potentiels de pic  $E_p$ , et constantes apparentes de transfert de charge  $k_{app}^0$  établies à partir des cyclovoltammogrammes d'échantillons de  $\text{NiTi}$ ,  $\text{NiTi}/\text{C}_{12}\text{P}$ ,  $\text{NiTi}/\text{Ta}$  et  $\text{NiTi}/\text{Ta}/\text{C}_{12}\text{P}$ .

A partir de ces résultats, une analyse dite « de Tafel » des cyclovoltammogrammes donne accès aux constantes apparentes de transfert de charge  $k_{app}^0$  [321-324]. Brièvement, celle-ci consiste à déterminer quantitativement la valeur de  $k_{app}^0$  à partir d'un algorithme de semi-déconvolution des courbes. Pour un processus quasi-réversible, la variation de la constante de transfert électronique  $k$  en fonction du potentiel  $E$  est donnée par la relation :

$$k(E) = \frac{i(E)\sqrt{D}}{I_{lim} - I(E) \left( 1 + \exp\left(\frac{nF}{RT(E - E^0)}\right) \right)} \quad (5.1)$$

où  $I_{lim}$  est le courant limite de diffusion du courant convolué sigmoïde  $I(E)$ ,  $n$  le nombre d'électrons impliqués, et  $D$  le coefficient de diffusion de la sonde  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (évalué à  $7.4 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s [325]). On détermine alors  $k_{app}^0$  en extrapolant  $k(E)$  pour  $E = E^0$ , estimé à -0.19 V/Ag-AgCl à partir de la réponse électrochimique d'une électrode inerte de Pt (Figure 5.5). Cette analogie permet d'obtenir une estimation pertinente de  $k_{app}^0$  à partir de voltammogrammes « en pics » sans connaître précisément l'aire de l'électrode analysée. Au regard des différentes valeurs chiffrées (Table 5.2), une distinction apparaît clairement entre les effets d'une couverture du Nitinol par une couche de tantale et/ou par un film moléculaire d'acide dodécylphosphonique : l'électrodéposition de Ta tend à diminuer les valeurs correspondantes de  $k_{app}^0$ , tandis que le greffage de la monocouche de  $\text{C}_{12}\text{P}$  n'a pas d'influence apparente.

Une analogie peut être établie à ce stade avec des électrodes modèles impliquant un recouvrement partiel par un revêtement bloquant les transferts électroniques avec la sonde redox en solution, transferts se produisant dès lors au niveau des imperfections constitutives du film : dans ces conditions, la réponse électrochimique mesurée peut être utilisée pour rendre compte de la taille et de la densité de ces défauts au sein de la couche. Plusieurs auteurs ont proposé des descriptions théoriques complètes de ces concepts pour différentes dimensions, densités, formes et distributions de défauts [324, 326, 327]. Sommairement, des défauts petits et disparates se comportent comme des micro- ou nanoélectrodes indépendantes et la courbe de CV prend une allure sigmoïde (état stationnaire ou *steady state*). A l'inverse, des réseaux d'imperfections plus denses impliquent un phénomène d'interpénétration des couches de diffusion propres à chaque défaut et un retour à une courbe de CV sous forme « canard » (avec deux pics caractéristiques liés aux phénomènes d'oxydation et de réduction) typique d'un régime diffusionnel. D'après la littérature, différents comportements électrochimiques sont observés en fonction de la taille des imperfections : des défauts « macroscopiques » (de dimensions supérieures au micron) entraînent une baisse de l'intensité de courant de pic ( $i_p$ ) liée à une diminution de la surface active au niveau de l'électrode [326], alors que des défauts « microscopiques » (de dimensions inférieures au micron) n'entraînent pas de variation de  $i_p$  mais bien une diminution apparente de la cinétique de transferts d'électrons par rapport à une électrode non-recouverte [324]. Sur ces bases, les modèles théoriques décrits ici sont clairement exploitables en fonction des situations expérimentales impliquées : au vu des tendances suivies par les valeurs expérimentales de  $i_p$  et  $k_{app}^{\circ}$  (Table 5.2), la monocouche de C<sub>12</sub>P impliquerait l'occurrence d'imperfections « macroscopiques » tandis que le film de Ta engendrerait des défauts « microscopiques ».

Tout d'abord, il a déjà été montré (cf. Chapitre IV point 4.2.1) que les électrodépôts de Ta recouvrant les substrats de NiTi présentaient des pores nanométriques de forme circulaire régulière, de diamètre moyen égal à 120 nm et de distance bord-à-bord moyenne égale à 150 nm. Cette configuration correspond donc aux défauts « microscopiques » décrits dans le modèle de C. Amatore [324], pour lequel le blocage partiel de la surface du NiTi par l'électrodépôt de Ta se traduit par une diminution de  $k_{app}^{\circ}$  proportionnelle au taux de couverture de l'échantillon par le tantale  $\theta_{Ta}$ , d'après la relation :

$$k_{app}^{\circ}(NiTi/Ta) = k_{app}^{\circ}(NiTi) \times (1 - \theta_{Ta}) \quad (5.2)$$

Un taux de couverture  $\theta_{Ta}$  d'environ 70% peut donc déterminé à partir des différentes valeurs expérimentales (Table 5.2). Le modèle stipule également que, pour une situation idéale, les courants de pic  $i_p$  ne sont pas affectés par le blocage de la surface de l'électrode, ce qui est globalement observé ici avec les valeurs de -0.146 et -0.126 mA respectivement déterminées pour NiTi et NiTi/Ta.

La modification de surface par une SAM de C<sub>12</sub>P relève quant à elle du modèle de H. Matsuda [326] relatif aux surfaces d'électrodes présentant des défauts « macroscopiques ».

Celui-ci implique dès lors que le recouvrement du NiTi par les molécules de C<sub>12</sub>P n'affecte pas la cinétique de transfert électronique ( $k_{app}^{\circ}$ ) entre la surface et les ions Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+ /2+</sup> présents en solution. Seul le paramètre « courant » varie selon que le substrat soit ou non modifié, et ce proportionnellement à la portion d'électrode non-recouverte : au plus le taux de couverture de la monocouche  $\theta_{C_{12}P}$  est élevé, au plus la diminution de  $i_p$  est importante. Sur base des valeurs expérimentales de densités de charge Q, les taux de couverture  $\theta_{C_{12}P}$  pour les échantillons NiTi/C<sub>12</sub>P et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P sont respectivement estimés à 68 et 41% d'après :

$$\theta_{C_{12}P}(NiTi/C_{12}P) = \frac{Q_{NiTi} - Q_{NiTi/C_{12}P}}{Q_{NiTi}} \quad (5.3)$$

$$\theta_{C_{12}P}(NiTi/Ta/C_{12}P) = \frac{Q_{NiTi/Ta} - Q_{NiTi/Ta/C_{12}P}}{Q_{NiTi/Ta}} \quad (5.4)$$

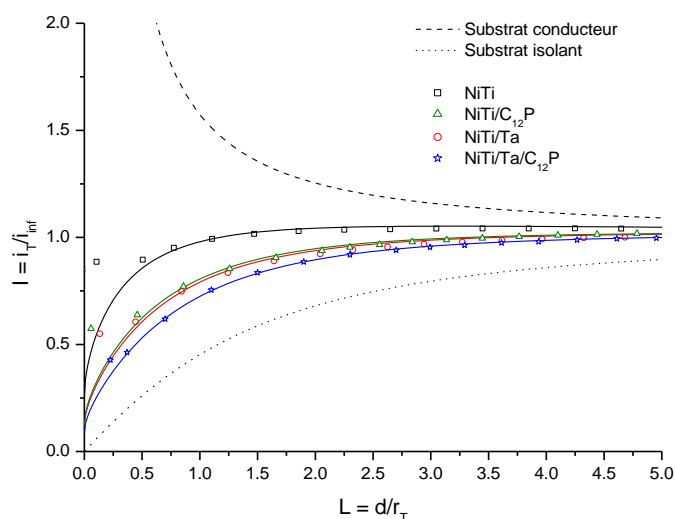
Ces valeurs indiquent clairement que les films moléculaires de C<sub>12</sub>P ne recouvrent pas entièrement la surface des échantillons NiTi et NiTi/Ta, générant donc des défauts « macroscopiques » à travers les zones non-modifiées. Cet aspect est très probablement lié aux conditions expérimentales présentement sélectionnées pour l'auto-assemblage des molécules d'acide dodécylphosphonique sur les différentes plateformes. En effet, plutôt que d'investiguer minutieusement l'influence des principaux paramètres de greffage (solvant, temps, pH, température, ...) dans l'optique d'une optimisation, nous préférons axer cette étude sur les méthodes d'analyses électrochimiques proprement dites et sur l'interprétation des résultats liés aux substrats de NiTi. Dans ce contexte, les conditions expérimentales exploitées doivent d'abord et avant tout permettre de préparer de manière pragmatique des interfaces prototypes qui seront ensuite directement et facilement caractérisables par électrochimie.

#### 5.2.2.2. Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Les différents revêtements de surface du Nitinol sont tout d'abord investigués en mode *feedback* (FB). Comparativement à l'étude CV du transfert d'électrons, le transport de matière de l'espèce Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> générée à l'ultramicroélectrode (UME) de Pt (de rayon  $r_T$  égal à 5 µm et un facteur *RG* estimé à 15) entre celle-ci, le *bulk* de la solution et la surface est analysé et discuté à partir de courbes d'approche FB. Par la suite, l'enregistrement de cartographies surfaciques en courant est effectué aussi bien en mode *feedback* qu'en mode *génération-collection* (SG/TC).

Les courbes d'approches mesurées en mode FB pour les différents substrats représentent la variation du courant (normalisé)  $I = i_T/i_{inf}$  en fonction de la position de l'UME (normalisée)  $L = d/r_T$ , où  $d$  est la distance séparant l'UME de la surface (Figure 5.6). D'un point de vue pratique, l'UME est ici polarisée à un potentiel  $E_{tip}$  de -0.70 V/Ag-AgCl (afin de permettre la réduction – contrôlée par transfert de masse – de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup> en Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) et approchée de la surface à une vitesse  $v_z$  de 2 µm/s. Le substrat n'est quant à lui pas polarisé

( $E_{\text{substrat}} = \text{OCP}$  pour *Open Circuit Potential*). L'approche est stoppée à partir du moment où une brusque variation de courant est observée, caractéristique d'un contact entre l'UME et la surface du substrat ( $d = 0$ ). Une fois enregistrées, les courbes d'approche sont « fittées » par rapport aux expressions analytiques générales [328, 329] valables pour une cinétique hétérogène finie de premier ordre relative à l'espèce  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  générée. On détermine ainsi la valeur de la constante apparente  $k_{\text{eff}}$ , décrivant la vitesse de la régénération de l'espèce  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  au niveau de la surface (Table 5.3).



**Figure 5.6.** Courbes d'approche FB normalisées mesurées pour des échantillons de NiTi, NiTi/C<sub>12</sub>P, NiTi/Ta et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P. Les lignes pleines correspondent aux courbes théoriques (fits) pour une cinétique hétérogène finie de premier ordre, tandis que les courbes en traits et en pointillés représentent les courbes théoriques pour un substrat totalement conducteur ou totalement isolant (respectivement).

Echantillon	$k_{\text{eff}}$ ( $10^{-3} \text{ cm/s}$ )
NiTi	4.6
NiTi/C <sub>12</sub> P	1.9
NiTi/Ta	1.7
NiTi/Ta/C <sub>12</sub> P	1.1

**Table 5.3.** Constantes apparentes  $k_{\text{eff}}$  établies à partir des courbes d'approche FB mesurées pour des échantillons de NiTi, NiTi/C<sub>12</sub>P, NiTi/Ta et NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P.

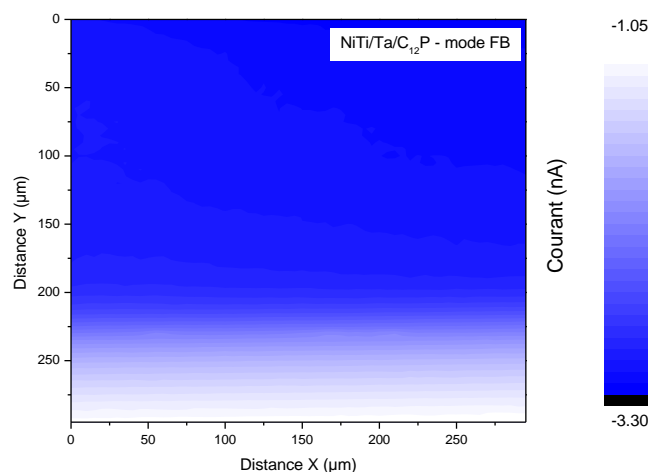
Dans la situation présente, un renforcement croissant du phénomène d'inhibition de la diffusion du médiateur est observé et quantifié depuis l'échantillon de NiTi ( $k_{\text{eff}} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ) jusqu'à l'échantillon de NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P ( $k_{\text{eff}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ), les cas NiTi/C<sub>12</sub>P ( $k_{\text{eff}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ) et NiTi/Ta ( $k_{\text{eff}} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ) se situant dans l'intervalle. Ces différentes valeurs de  $k_{\text{eff}}$  montrent que la combinaison d'un électrodépôt de Ta et d'une SAM de C<sub>12</sub>P implique un blocage non-négligeable du transport du médiateur au niveau de l'ensemble de la surface. Pris individuellement, les deux traitements de surface induisent certes un renforcement de la tendance par rapport à un substrat de NiTi natif (chacun dans une ampleur relativement similaire), mais de manière moins significative par rapport à un processus complet.

A ce stade, il peut paraître curieux de ne pas observer de correspondance directe (absolue ou relative) entre les différentes valeurs de  $k_{eff}$  obtenues à partir des courbes d'approche (Table 5.3) et celles de  $k_{app}^0$  déterminées sur base des courbes CV (Table 5.2). Il faut toutefois rappeler que dans une situation idéale, les constantes  $k_{eff}$  rendent compte de la régénération du médiateur ( $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ) limitée par transport de matière entre la surface de l'électrode, la solution et l'UME, alors que les constantes  $k_{app}^0$  expriment une limitation cinétique liée au transfert d'électrons. Afin de corrélérer les deux paramètres de manière conforme, il convient plutôt de comparer les rapports expérimentaux des constantes  $k_{eff}$  déterminées par SECM et des intensités de courant de pic  $i_p$  déterminées par CV, reflétant toutes deux les processus réactionnels contrôlés par transport de masse (Tables 5.2 et 5.3). Ceci est réalisé ici en dépit du fait que les analyses CV examinent plus spécifiquement les aspects propres à la réduction de la sonde redox plutôt qu'à son oxydation (en raison de la pauvre qualité du signal lors du balayage retour, cf. point 5.2.2.1.), ce qui rend délicat le parallélisme avec les résultats des courbes d'approche SECM. Ces rapports dénotent d'une assez bonne correspondance lorsque l'on considère la modification par le film moléculaire de  $\text{C}_{12}\text{P}$  : les rapports propres aux échantillons NiTi et NiTi/ $\text{C}_{12}\text{P}$  concordent de manière remarquable (2.5 à partir des  $k_{eff}$  contre 2.4 à partir des  $i_p$ ) tout comme, dans une moindre mesure, ceux liés aux substrats NiTi/Ta et NiTi/Ta/ $\text{C}_{12}\text{P}$  (1.5 à partir des  $k_{eff}$  contre 1.9 à partir des  $i_p$ ). Quant aux plateformes de NiTi recouvertes d'un film de Ta, il a pu être démontré qu'elles se comportaient de manière similaire à un ensemble organisé de nanoélectrodes (cf. point 5.2.2.1) : sur cette base, le flux de matière émis à partir de ce réseau est caractérisé par une constante cinétique  $k_{eff,lim} = 4NRD$  où  $D$  est la diffusivité de la sonde redox,  $R$  le rayon moyen des nanoélectrodes et  $N$  leur densité au sein du réseau. A partir des investigations menées par MEB (cf. chapitre IV) [266], nous pouvons suggérer une valeur de 0.80 cm/s pour  $k_{eff,lim}$  (obtenue avec  $D = 7.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $R = 60 \text{ nm}$  et  $N = 4.5 \times 10^9 \text{ pores}/\text{cm}^2$ ) somme toute nettement plus élevée par rapport à la valeur expérimentale déterminée à partir des courbes d'approche ( $k_{eff} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ ). Cependant, nous avons vu que les nanoélectrodes constituant l'électrodépôt poreux de Ta ne se comportaient pas comme des sources indépendantes, mais faisaient plutôt état de couches de diffusion interpénétrantes (cf. point 5.2.2.1), ce qui signifie que la vitesse de transport de matière de l'ensemble du réseau poreux est au final significativement plus faible par rapport à  $k_{eff,lim}$ . Ce phénomène d'interpénétration des couches de diffusion de nanosources a déjà été relevé et décrit par S. Nugues et G. Denuault à l'occasion de leur étude des phénomènes de transfert de charges à travers des membranes poreuses [330].

Au-delà des courbes d'approches FB, il est également possible d'utiliser la microscopie SECM pour enregistrer des cartographies en courant des différentes surfaces. Pour ce faire, l'UME sonde est relevée de 10  $\mu\text{m}$  après avoir touché le substrat lors de l'enregistrement d'une courbe d'approche ( $d = 0$ ) et est déplacée dans les directions  $x$  et  $y$  au-dessus d'une zone de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  à une vitesse  $v_{x,y}$  de 25  $\mu\text{m}/\text{s}$ . Par soucis de simplification et de clarté, seul le cas des échantillons NiTi/Ta/ $\text{C}_{12}\text{P}$  (avec une modification de surface « complète ») est présenté ici, les trois autres situations menant toutes à des observations



similaires. Dans un premier temps, le balayage de la surface est réalisé en mode FB, soit avec une UME polarisée à  $E_{tip} = -0.70$  V/Ag-AgCl et un substrat non-polarisé ( $E_{substrat} = \text{OCP}$ ). Comme observé à la Figure 5.7, la résolution du *mapping* est relativement pauvre et ne permet pas de distinguer une quelconque particularité morphologique ou réactionnelle.

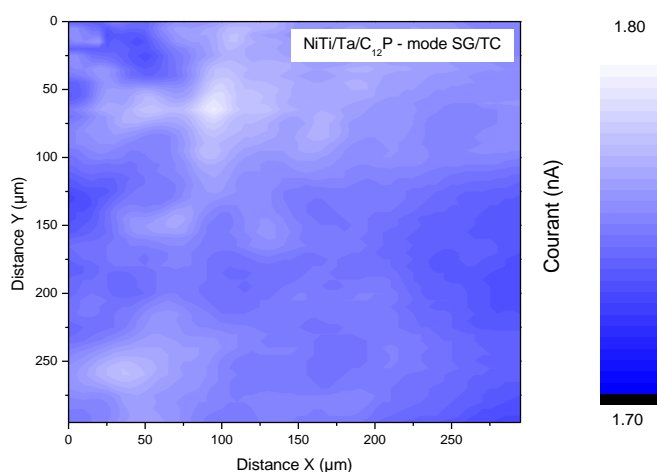


**Figure 5.7.** Image SECM FB ( $v_{x,y} = 25 \mu\text{m/s}$ , en milieu aqueux 5 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  et 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) d'une surface de NiTi/Ta/ $\text{C}_{12}\text{P}$  ;  $E_{tip} = -0.70$  V/Ag-AgCl,  $E_{substrat} = \text{OCP}$ .

Ceci n'est toutefois pas surprenant compte tenu de la nature des surfaces : les nanopores inclus dans la couche de Ta sont trop petits (diamètre  $\sim 120$  nm) pour pouvoir être imagés par la microélectrode, tandis que le recouvrement par le film de  $\text{C}_{12}\text{P}$  n'impacte pas suffisamment le paramètre « courant » que pour pouvoir révéler la présence de défauts « macroscopiques » relevés lors de l'analyse CV. Il apparaît néanmoins clair que pour des électrodes à base de NiTi, l'imagerie SECM en mode FB de substrats non-polarisés ne permet pas d'obtenir des cartographies de surface avec une haute résolution. En guise d'explication, nous pouvons invoquer une faible efficacité de la conversion redox du médiateur utilisé et une alimentation insuffisante des phénomènes de transport de matière entre le substrat et la sonde en raison de conditions FB trop « passives », avec un substrat maintenu à OCP qui implique des transferts électroniques à force motrice faible ou nulle à partir du substrat.

Sachant en outre que les échantillons de NiTi répondent plus efficacement en régime cathodique (il suffit de comparer les réponses des pics de CV en oxydation et en réduction – Figure 5.5), nous nous sommes dès lors tournés vers une « activation » des processus de transferts de charge et de matière à partir d'une polarisation du substrat de NiTi/Ta/ $\text{C}_{12}\text{P}$ , soit une imagerie SECM en mode *génération-collection* (SG/TC pour *Substrate Generation / Tip Collection*). Celle-ci est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'imagerie en mode FB, si ce n'est que l'échantillon est polarisé via le bipotentioestat à un potentiel  $E_{substrat}$  permettant la conversion de l'espèce  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  en  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  au niveau des sites électrochimiquement actifs sur l'ensemble de la surface balayée. Par conséquent,  $E_{tip}$  est maintenu constant à une valeur de  $+0.10$  V/Ag-AgCl de manière à collecter les entités  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  et de les reconvertir en leur forme initiale  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

Une image SECM SG/TC représentative d'une surface de NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P est montrée à la Figure 5.8. A ce stade, il est important de préciser que le *mapping* SG/TC a été réalisé exactement à la même position x,y,z que pour son équivalent FB (Figure 5.7), le seul changement entre les deux images étant donc les valeurs de  $E_{tip}$  et  $E_{substrat}$  : de cette manière, une comparaison directe des modes FB et SG/TC pour l'imagerie d'électrodes à base de NiTi peut être établie. La détermination de la valeur de  $E_{substrat}$  en mode SG/TC repose sur les courbes CV (Figure 5.5) : les travaux de H.S. White ont en effet montré, aussi bien pour des surfaces de Ti et de Ta, que l'activité électrochimique apparente des sites précurseurs de corrosion par piqûres était assez bien corrélée à l'intensité du courant faradique mesuré au niveau des voltammogrammes, et que le contraste des images SECM dépendait directement du potentiel appliqué au substrat [314-320]. Une résolution maximale est donc attendue avec un potentiel  $E_{substrat}$  correspondant au potentiel de pic, soit -0.44 V/Ag-AgCl dans le cas de l'échantillon NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P.



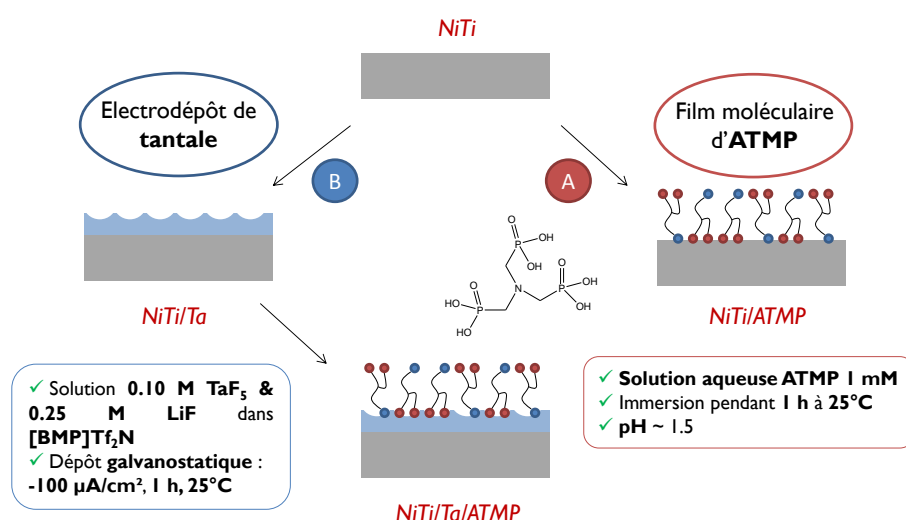
**Figure 5.8.** Image SECM SG/TC ( $v_{x,y} = 25 \mu\text{m/s}$ , en milieu aqueux 5 mM  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  et 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) d'une surface de NiTi/Ta/C<sub>12</sub>P ;  $E_{tip} = +0.10 \text{ V/Ag-AgCl}$ ,  $E_{substrat} = -0.44 \text{ V/Ag-AgCl}$ .

En premier lieu, la résolution globale de l'image se voit considérablement améliorée avec le mode SG/TC par rapport au mode FB : des variations de courant, et donc d'activité électrochimique, sont maintenant distinguables à l'échelle locale. Ainsi, on observe de manière aléatoire plusieurs zones électrochimiquement actives de dimensions microscopiques, le plus souvent sous forme de « spots » circulaires réguliers d'environ 20-30  $\mu\text{m}$  de diamètre. La structure et les caractéristiques de ces sites peuvent aisément être reliées aux propriétés correspondantes des sites précurseurs de corrosion par piqûres observés sur les surfaces de Ti/TiO<sub>2</sub> et de Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Etant donné que tous les échantillons à base de NiTi étudiés ici font état de zones d'activité électrochimique, il apparaît logique de les considérer comme des imperfections topographiques résiduelles au niveau de la plateforme de Nitinol sous-jacente, toujours détectées en surface de manière aléatoire. L'impact de l'effet bloquant apporté par les différentes modifications de surface doit donc être relativisé sur base de ces résultats : la morphologie poreuse du dépôt de Ta implique en effet un contact résiduel potentiellement néfaste entre les défauts du substrat de NiTi et

l'environnement extérieur, et la modification ultérieure par des SAMs de C<sub>12</sub>P n'apparaît pas suffisante pour permettre un blocage exhaustif des sites réactifs, d'autant plus à partir de conditions de greffage non-optimisées aboutissant à un recouvrement relativement moyen.

### 5.3. Auto-assemblage moléculaire d'acides polyphosphoniques

Après ces premiers résultats consacrés au greffage de molécules d'acide *n*-dodécylphosphonique impliquant un seul pied d'ancrage et une fonction terminale de type méthyle, nous nous sommes intéressés au cas de l'acide amino-triméthylène phosphonique (ATMP) en tant qu'adsorbat multifonctionnel. Les travaux précédemment réalisés en ce sens par C. Arnould ont permis de définir un protocole pratique de base aboutissant à un greffage substantiel des molécules d'ATMP en surface de substrats de cpTi recouverts (ou non) d'un électrodépôt de Ta [124, 218]. Ces conditions expérimentales impliquent une température de travail de 25°C (atmosphère ambiante), un milieu aqueux (eau Milli-Q) et une concentration millimolaire en ATMP. Elles seront reprises à l'occasion de ce travail en tenant compte d'un temps de modification de 1 h et d'un milieu tamponné à pH ~ 1.5 à l'aide d'HCl (quelques gouttes sont rajoutées à la solution) : il a en effet été montré que le taux de greffage de l'ATMP augmentait graduellement avec la diminution du pH de la solution [218]. Comme précédemment (point 5.2), on étudiera les caractéristiques et l'impact du greffage sur des substrats de NiTi natifs et recouverts d'un électrodépôt de Ta (Figure 5.9).

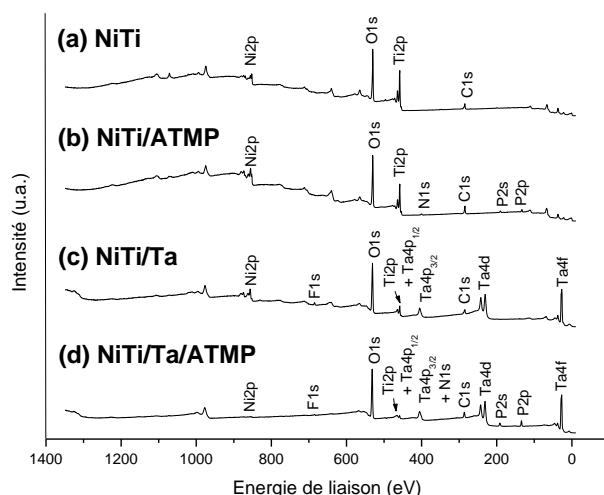


**Figure 5.9.** Protocoles de modification d'échantillons de NiTi par un auto-assemblage moléculaire d'acide amino-triméthylène phosphonique « NiTi/ATMP » (a), par un électrodépôt de Ta « NiTi/Ta » (b) et par une combinaison des deux traitements « NiTi/Ta/ATMP ».

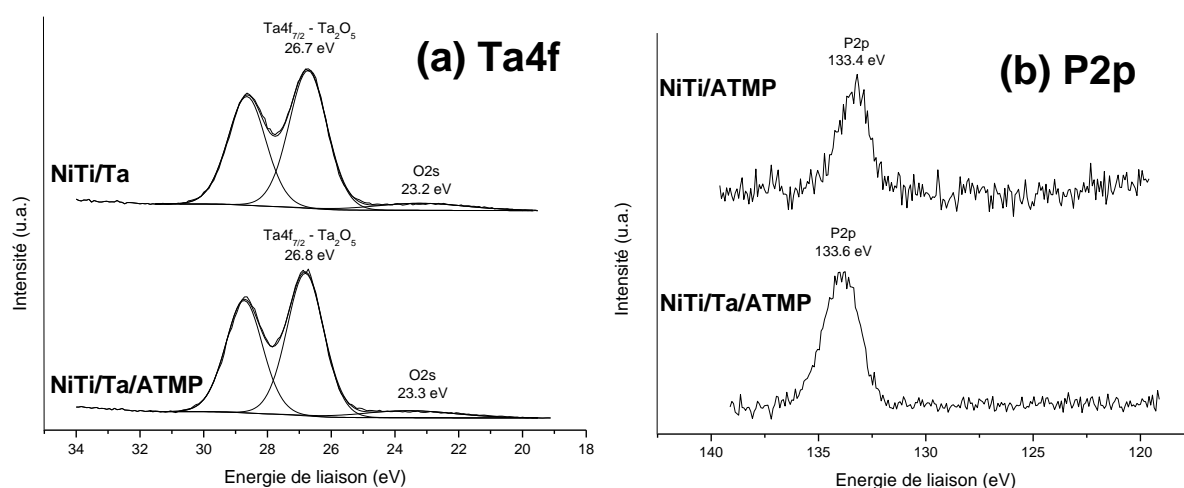
#### 5.3.1. Caractérisations de surfaces : XPS, angles de contact

La composition chimique des différentes surfaces est déterminée par XPS : les éléments caractéristiques du substrat de NiTi (Ti2p, Ni2p), de l'électrodépôt de Ta (Ta4f, F1s) et/ou du film moléculaire d'ATMP (P2p, N1s) sont ainsi identifiés sur les spectres généraux correspondants (Figure 5.10). La nature qualitative des deux couches reste conforme aux

attentes et aux résultats précédents : le film de tantale fait bien état d'un caractère oxydé  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  confirmé par l'énergie de liaison du signal  $\text{Ta}4f$  égale à 26.8 eV (Figure 5.11a) et la nature phosphonate du groupement ancreur est confirmée par l'énergie de liaison du signal  $\text{P}2p$  égale à 133.5 eV (Figure 5.11b), comme dans le cas des molécules de  $\text{C}_{12}\text{P}$ .



**Figure 5.10.** Spectres XPS généraux d'échantillons de NiTi (a), NiTi/ATMP (b), NiTi/Ta (c) et NiTi/Ta/ATMP (d).



**Figure 5.11.** Spectres XPS  $\text{Ta}4f$  (a) et  $\text{P}2p$  (b) d'échantillons de NiTi modifiés par un électrodépôt de Ta et/ou une monocouche auto-assemblée d'ATMP.

Du point de vue quantitatif, les rapports C/P relatifs aux substrats modifiés par l'ATMP (avec une valeur théorique de 1.0) rendent compte d'un taux de contamination carbonée relativement important lors d'un greffage sur NiTi (4.2 pour l'échantillon NiTi/ATMP) mais moindre dans le cas d'une modification de NiTi/Ta (1.6 pour l'échantillon NiTi/Ta/ATMP), possiblement lié au renforcement du caractère passivant – et donc de la stabilité – de l'extrême surface apporté par l'électrodépôt.

En ce qui concerne l'étude de la mouillabilité des surfaces, il apparaît, comme attendu, que la double modification Ta–ATMP renforce considérablement le caractère hydrophile des plateformes : l'angle de contact ( $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q) passe d'une valeur moyenne de  $71^\circ$  pour NiTi à

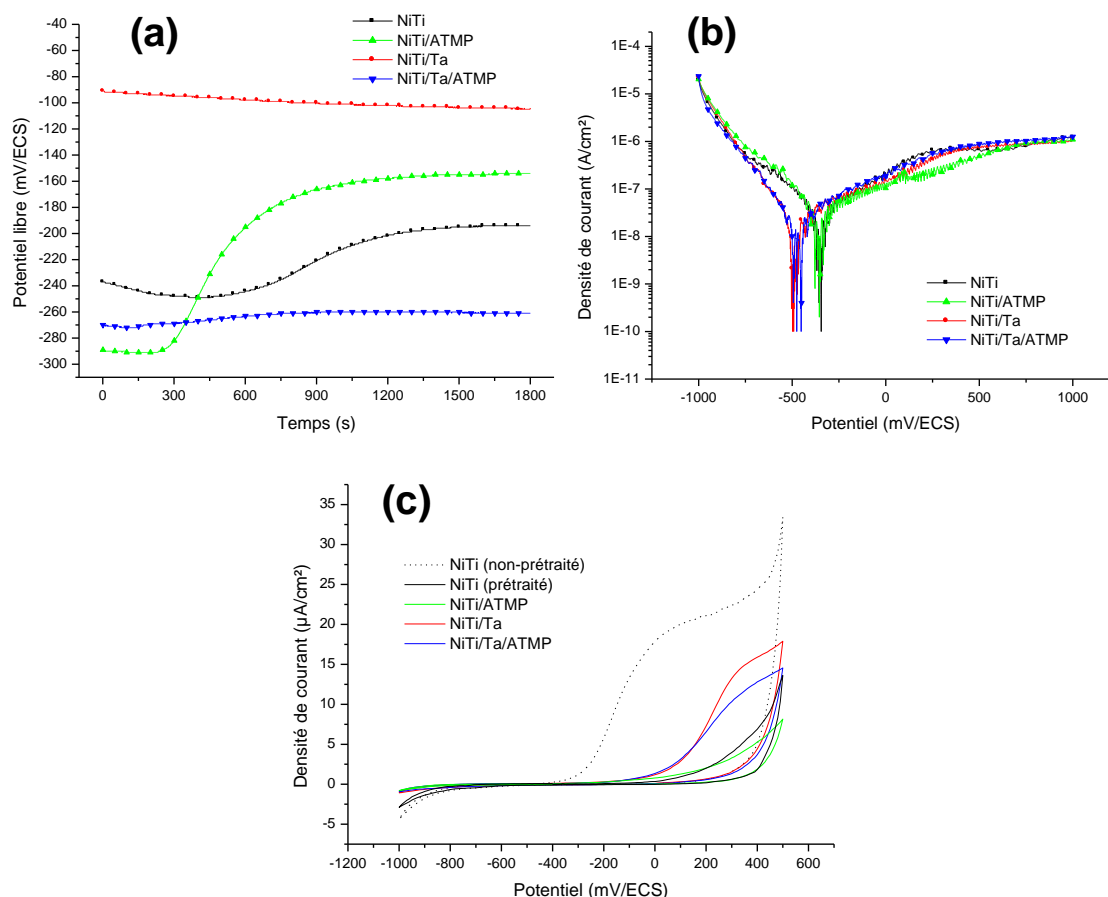
6° pour NiTi/Ta/ATMP, les échantillons de NiTi/ATMP et NiTi/Ta témoignant de valeurs intermédiaires similaires (respectivement 38 et 36°). L'impact de la présence de groupements  $-PO_3H_2$  à l'interface avec l'environnement extérieur est donc clairement mis en évidence sous la forme d'un caractère hydrophile modéré (une valeur de 45° est rapportée dans la littérature [303]) là où, à l'inverse, les monocouches linéaires méthyle-terminales aboutissaient à des résultats de nature hydrophobe avec des valeurs expérimentales de l'ordre de 90-100° (cf. point 5.2.1).

### 5.3.2. Caractérisations électrochimiques

Comme observé aux chapitres précédents, les méthodes électrochimiques « classiques » permettent d'évaluer le niveau global de passivation des surfaces et leur caractère protecteur vis-à-vis des phénomènes de corrosion. Trois expériences sont entreprises à cette fin pour caractériser les systèmes à base de NiTi, Ta et/ou ATMP : mesure du potentiel libre et de courbes de polarisation en milieu aqueux NaCl 0.9% pds, et enregistrement de courbes de voltammétrie cyclique en milieu aqueux NaOH 0.1 M.

Au vu de l'évolution du potentiel libre (Figure 5.12a), l'impact des modifications de surface sur la passivation s'avère contrasté. Au terme de la mesure (30 min), tant la couche d'ATMP que le film de Ta considérés de manière indépendante paraissent renforcer le caractère passivant du NiTi : la valeur finale de  $E_{free}$  passe en effet de -194 mV/ECS pour NiTi à -154 mV/ECS pour NiTi/ATMP et à -104 mV/ECS pour NiTi/Ta (Table 5.4). Par contre, la combinaison des deux couches mènerait plutôt à une déstabilisation de la surface (valeur finale de  $E_{free}$  égale à -261 mV/ECS pour NiTi/Ta/ATMP). La combinaison d'une solution de travail fortement acide lors du greffage des SAMs d'ATMP (pH  $\sim$  1.5 ; utilisation d'HCl) et d'une extrême surface somme toute réactive de par sa nature poreuse (couche de  $Ta_2O_5$ ) pourrait expliquer ce phénomène. A noter par ailleurs que cette déstabilisation était déjà perceptible dans les premières minutes de l'expérience réalisée avec l'échantillon NiTi/ATMP (valeur initiale de  $E_{free}$  égale à -289 mV/ECS pour NiTi/ATMP contre -237 mV/ECS pour NiTi). Les tendances relatives aux courbes de polarisation (Figure 5.12b) sont plus équivoques. Comme montré précédemment (cf. chapitre IV point 4.2), la présence d'un électrodépôt de Ta entraîne une légère inhibition cathodique des processus de corrosion (Table 5.4 : déplacement de  $E_{corr}$  de -355 à -500 mV/ECS, légère diminution de  $i_{corr}$  de  $3.2$  à  $2.3 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> entre NiTi/Ta et NiTi). A l'inverse, la couche moléculaire d'ATMP n'influence manifestement pas la réactivité des substrats correspondants (les courbes NiTi-NiTi/ATMP et NiTi/Ta-NiTi/Ta/ATMP sont quasiment superposables). Enfin, l'étude de voltammétrie cyclique (Figure 5.12c) rend compte d'une réponse spécifique en fonction de la présence de Ta ou d'ATMP. En considérant l'évolution du courant dans une zone de potentiel comprise entre -400 et +500 mV/ECS (domaine anodique), on constate que le film de Ta entraîne une augmentation de la réponse en courant, alors que la couche d'ATMP conduit à une réponse en courant plus faible. Les taux de blocage  $TB$ , évalués par rapport à un substrat de NiTi non-prétraité (le substrat de NiTi prétraité étant constitué d'une couche d'oxyde(s) plus épaisse

en extrême surface de par le traitement UV-ozone, et présentant donc un degré de passivation plus élevé), évoluent donc légèrement en diminuant lorsqu'on considère la modification par Ta et en augmentant lorsqu'on considère la modification par ATMP (Table 5.4).



**Figure 5.12.** Echantillons de NiTi, NiTi/ATMP, NiTi/Ta et NiTi/Ta/ATMP caractérisés par électrochimie : évolution du potentiel libre (a) et courbes de polarisation (b ; vitesse de balayage 1 mV/s) mesurées en milieu aqueux NaCl 0.9% pds, et voltammétrie cyclique en milieu aqueux NaOH 0.1 M (c ; vitesse de balayage 20 mV/s).

Echantillon	$E_{free}$ (mV/ECS)		$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $10^{-8}$ A/cm $^2$ )	TB (%)
	Valeur initiale	Valeur finale			
NiTi (non-prétraité)	//	//	//	//	0
NiTi (prétraité)	-237	-194	-355	3.2	86
NiTi/ATMP	-289	-154	-375	3.6	88
NiTi/Ta	-91	-104	-500	2.3	64
NiTi/Ta/ATMP	-270	-261	-490	2.2	70

**Table 5.4.** Potentiel libre  $E_{free}$ , potentiel  $E_{corr}$  et densité de courant  $i_{corr}$  de corrosion, et taux de blocage TB (CV) mesurés pour des échantillons de NiTi (non-prétraité et prétraité), NiTi/ATMP, NiTi/Ta et NiTi/Ta/ATMP.

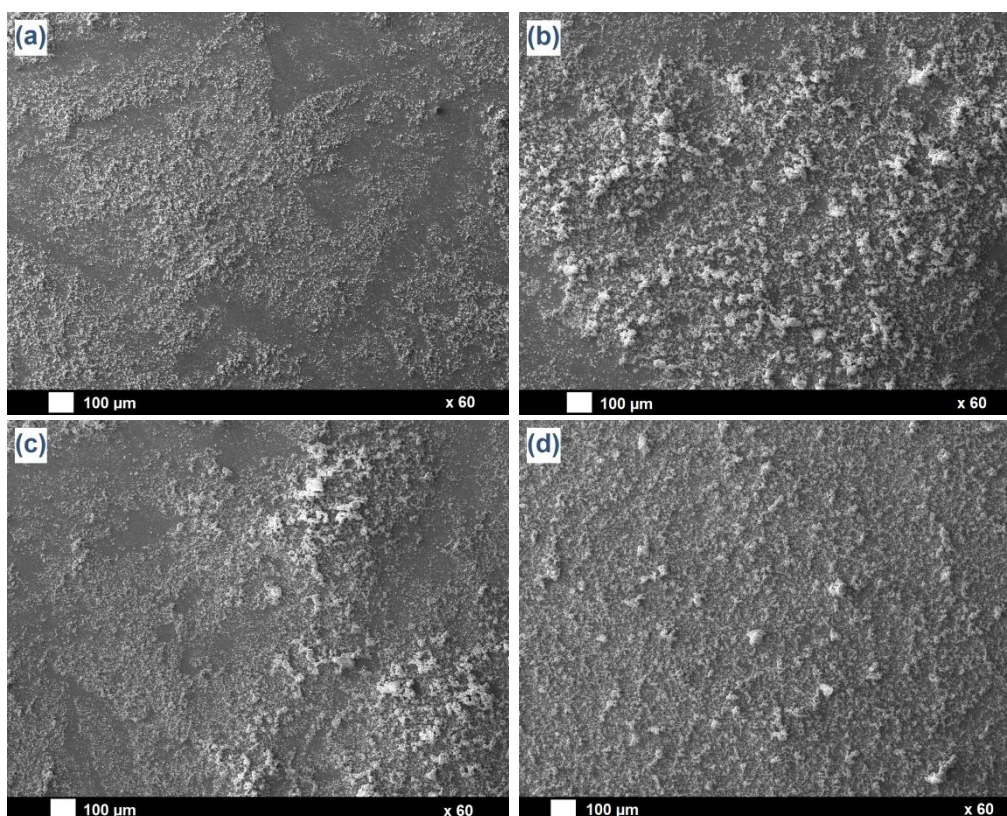
D'un point de vue général, la caractérisation électrochimique (à l'échelle globale) des conséquences de la modification des substrats de NiTi et NiTi/Ta par l'ATMP aboutit à des résultats plutôt hétéroclites selon la technique et le milieu utilisés. Son rôle en tant que



molécule protectrice favorisant la passivation des surfaces et la résistance à la corrosion est donc discutable dans la situation présente. Néanmoins, la priorité à ce stade reste d'établir si l'ATMP en tant qu'élément de surface favorise bel et bien la repousse osseuse à travers la captation d'entités  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ , comme discuté ci-après.

### 5.3.3. Caractérisations de la bioactivité

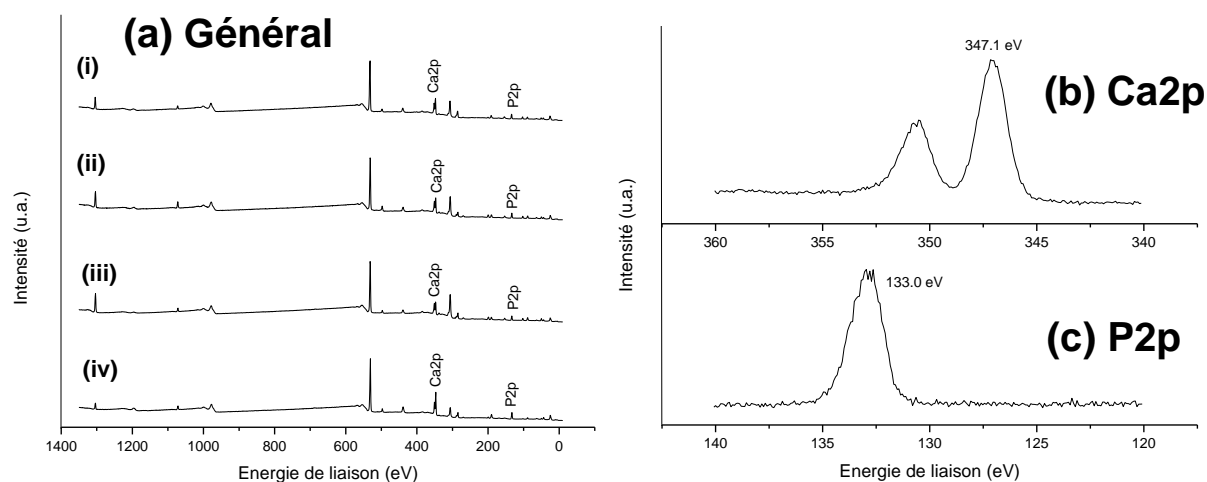
Après immersion des différents échantillons – NiTi, NiTi/ATMP, NiTi/Ta et NiTi/Ta/ATMP – en milieu SBF pendant 7 jours à température ( $37^\circ\text{C}$ ) et pH (7.25) physiologiques (cf. Introduction section 1.4), un film inorganique constitué d'agrégats microscopiques d'HAp est observé (MEB) en surface (Figure 5.13). Dans l'ensemble, la couche formée sur le substrat NiTi/Ta/ATMP (Figure 5.13d) présente le meilleur degré de compacité et d'homogénéité, les autres cas (NiTi Figure 5.13a, NiTi/ATMP Figure 5.13b, NiTi/Ta Figure 5.13c) faisant état de films assez hétérogènes du point de vue du taux de recouvrement et/ou de la nature morphologique des agrégats.



**Figure 5.13.** Images MEB de films d'HAp déposés sur des substrats de NiTi (a), NiTi/ATMP (b), NiTi/Ta (c) et NiTi/Ta/ATMP (d).

Les spectres XPS généraux des différents échantillons (Figure 5.14a) ainsi que les spectres représentatifs des niveaux de cœurs Ca2p (Figure 5.14b) et P2p (Figure 5.14c) sont également présentés dans l'optique d'une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique des surfaces. La présence et la nature des différents « niveaux » (NiTi, ATMP et/ou Ta, HAp) sont attestées par l'observation des signaux correspondants et par la

valeur des différentes énergies de liaison, en particulier Ca2p à 347.1 eV et P2p à 133.0 eV pour l'HAp [182, 232]. D'un point de vue plus numérique (Table 5.5), la quantité totale de calcium et de phosphore « captée » en surface s'avère plus importante dans le cas d'une double modification de surface (26.5 % pour NiTi/Ta/ATMP contre 18-20% pour les trois autres échantillons), ce qui confirme l'impact bénéfique de celle-ci sur la bioactivité globale. Il faut cependant signaler que l'hydroxyapatite déposée apparaît relativement déficitaire en calcium sur base des rapports Ca/P mesurés (valeurs expérimentales comprises entre 1.26 et 1.55, contre 1.67 en théorie), ce qui semble inhérent au protocole expérimental présentement considéré (des tendances similaires ont été observées lors des tests SBF réalisées sur les dépôts sol-gel de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur Ti, cf. chapitre II point 2.4).



**Figure 5.14.** Spectres XPS généraux (a) de films d'HAp déposés sur des substrats NiTi (i), NiTi/ATMP (ii), NiTi/Ta (iii) et NiTi/Ta/ATMP (iv), et spectres caractéristiques des niveaux de cœur Ca2p (b) et P2p (c).

Echantillon	(Ca+P)/total (%)	Ca/P
NiTi	19.5	1.41
NiTi/ATMP	18.3	1.55
NiTi/Ta	20.6	1.40
NiTi/Ta/ATMP	26.5	1.26

**Table 5.5.** Pourcentages XPS (Ca+P)/total et rapports Ca/P mesurés pour des échantillons de NiTi, NiTi/ATMP, NiTi/Ta et NiTi/Ta/ATMP recouverts d'un film d'HAp.

## 5.4. Synthèse

La modification de surfaces de Nitinol recouvertes ou non d'électrodépôts de Ta par des monocouches auto-assemblées d'acides organophosphoniques s'est avérée très intéressante et riche en enseignements. Dans un premier temps, l'exploitation d'adsorbats linéaires avec un seul pied d'ancrage (C<sub>12</sub>P) a permis de comprendre les caractéristiques fondamentales principales de l'assemblage d'acides phosphoniques sur NiTi et NiTi/Ta. En particulier, l'étude électrochimique approfondie menée par voltammétrie cyclique et microscopie électrochimique à balayage a mis en évidence les principaux éléments relatifs aux transports de charge et de matière entre les différentes surfaces et la solution de travail.



Par la suite, des molécules de type polyphosphonique (ATMP) ont été investiguées, principalement dans l'optique de renforcer les aptitudes bioactives des plateformes, ce qui a pu être sommairement établi.

De manière générale, la présence combinée d'un électrodépôt de Ta et d'une SAM d'acides phosphoniques mono- ou polyfonctionnels à la surface du NiTi permet globalement d'améliorer l'effet barrière à l'interface, en particulier avec C<sub>12</sub>P (l'ATMP étant davantage exploité ici pour ses capacités d'interaction avec les ions Ca<sup>2+</sup> que pour ses propriétés de passivation). Certains aspects doivent néanmoins être nuancés, notamment en ce qui concerne l'observation résiduelle par SECM de sites précurseurs de piquûres de corrosion intrinsèquement présents en surface du NiTi. Cette étude fondamentale et exploratoire devra donc être approfondie dans le futur pour permettre la génération d'interfaces présentant un degré optimal de densité, de protection et de fonctionnalité osseuse.

# Chapitre VI

## Co-dépôt électrochimique de nanotubes de carbone et de tantale

---

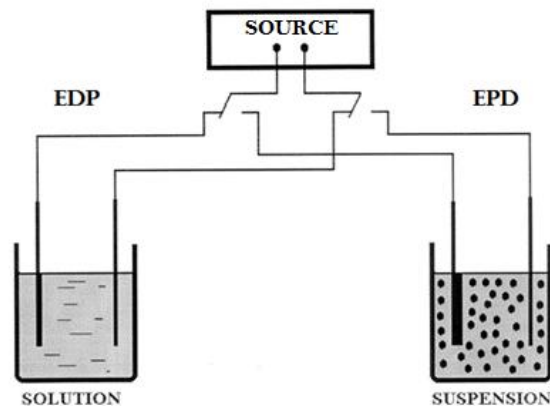
*Cette cinquième partie de résultats expérimentaux se rapporte à l'élaboration électrochimique de revêtements composites tantale – nanotubes de carbone sur Nitinol. Ceux-ci sont générés par le biais d'un protocole expérimental en deux étapes consistant en un dépôt électrophorétique de MWCNTs fonctionnalisés (oxydés ou modifiés « phosphonates ») suivi d'une électrodéposition de Ta en milieu liquide ionique.*

*Le présent chapitre détaille les conditions de préparation « optimales » des différentes couches ainsi que leurs principales caractéristiques en termes de morphologie, composition chimique et propriétés électrochimiques.*

## 6.1. Première phase : dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone

### 6.1.1. Principes et état de l'art

Le dépôt électrophorétique (EPD pour *Electrophoretic Deposition*) est considéré comme une technique prometteuse et efficace dans l'optique d'une manipulation expérimentale de nanotubes de carbones dispersés en solution. Couramment utilisé pour la production de céramiques, de revêtements et de matériaux composites, il peut être appliqué à de nombreux types de matériaux (et combinaisons de matériaux) et se révèle très facile à exploiter d'un point de vue pratique. Adaptable à de nombreuses formes et natures de substrats, il permet un contrôle direct et précis de l'épaisseur et de la morphologie du film formé en surface par simple ajustement du temps de dépôt et du potentiel appliqué. Le principe de l'EPD repose sur le mouvement sous l'effet d'un champ électrique (généré par l'établissement d'une différence de potentiel entre deux électrodes conductrices) de particules chargées dispersées ou suspendues dans une solution liquide, résultant en leur dépôt sur un substrat de charge opposée. Le procédé doit être distingué de l'électrodéposition (EDP), qui se base quant à elle sur la réduction de cations métalliques dissous en solution (Figure 6.1) [331-334].



**Figure 6.1.** Schéma de principe des protocoles expérimentaux d'électrodéposition (EDP) et de dépôt électrophorétique (EPD) [331].

En toute généralité, la relation de Hamaker [335] définit la relation entre la quantité de matière déposée par EPD sur une électrode de géométrie plane et les différents paramètres expérimentaux :

$$m = C\mu_e AEt \quad (6.1)$$

où  $m$  représente la masse déposée (g),  $C$  la concentration de la suspension ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $\mu_e$  la mobilité électrophorétique ( $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  $A$  la surface du dépôt ( $\text{cm}^2$ ),  $E$  le champ électrique ( $\text{V.cm}^{-1}$ ) et  $t$  le temps de dépôt (s). A l'échelle expérimentale, les paramètres à sélectionner

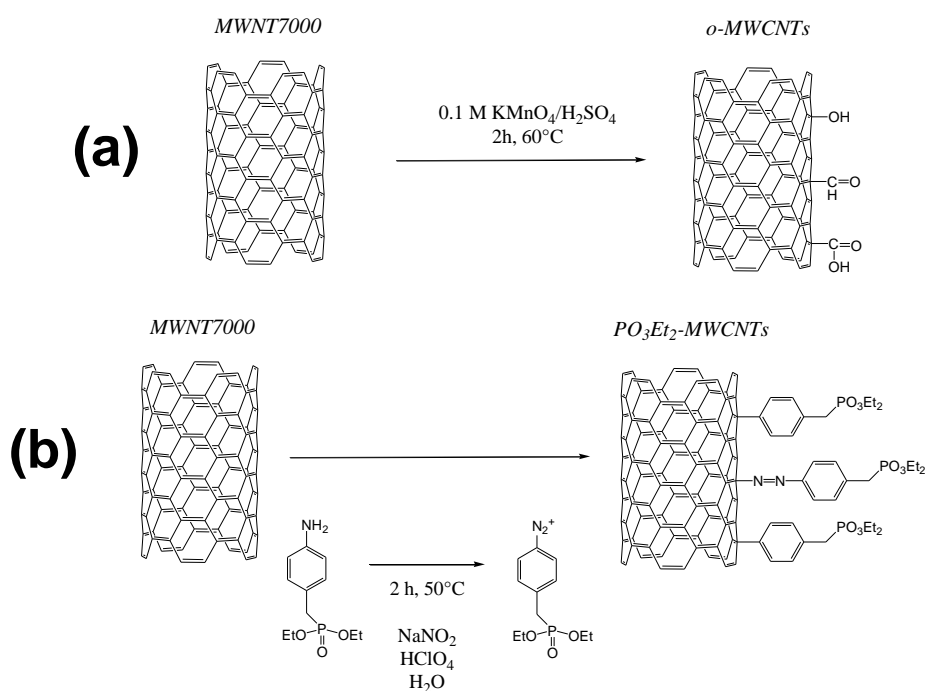
et à optimiser sont donc le solvant, la distance entre les deux électrodes, la tension appliquée et la durée.

Parmi les différents exemples de (nano)matériaux pouvant être utilisés dans le cadre d'un dépôt électrophorétique (métaux, céramiques, polymères), les nanotubes de carbones (CNTs), seuls ou en combinaison avec d'autres nanoparticules, constituent des éléments de choix pour la préparation d'une large variété de (nano)structures avancées telles que des films fonctionnels d'épaisseur et de composition variables, des supports (photo)catalytiques, des matériaux bioactifs, des supercondensateurs, ... D'un point de vue plus pratique, le principal challenge vise à contrecarrer la forte tendance des CNTs à former entre eux des agglomérats compacts et inextricables en veillant à les disperser de manière homogène dans la solution précurseur et/ou à les arranger de façon ordonnée sur la surface d'intérêt. Ceci peut être concrétisé par une sélection judicieuse du solvant utilisé ainsi que par une fonctionnalisation adéquate des CNTs [243, 333, 336-339].

### **6.1.2. Dépôt électrophorétique de MWCNTs oxydés et modifiés « phosphonates » sur Nitinol**

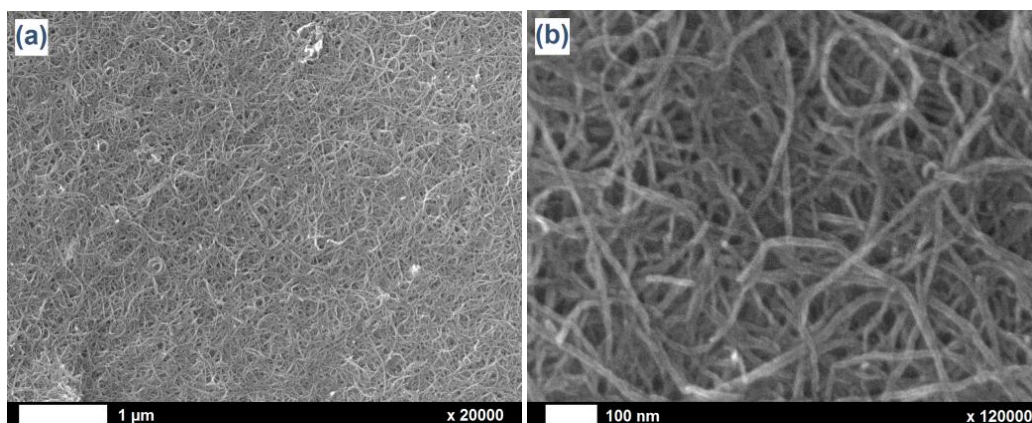
Sur base de la littérature et de l'expérience pratique du laboratoire CES [340], nous avons choisi de travailler en milieu aqueux, notamment pour des raisons de moindre coût et de meilleur impact environnemental par rapport aux solvants organiques. Ces conditions peuvent aboutir en quelques minutes à l'EPD de revêtements de MWCNTs présentant une couverture homogène et une épaisseur uniforme pour des champs électriques supérieurs à 20 V/cm [337, 338].

Nous avons en outre étudié et comparé deux types de fonctionnalisation chimique des nanotubes, en veillant à obtenir une bonne qualité de dispersion de ceux-ci dans la solution précurseur. La première méthode de modification repose sur un traitement oxydant « classique » par le biais d'un mélange  $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  chauffé pendant 2 h à 60°C (Figure 6.2a), déjà exploité dans le cadre des dépôts sol-gel composites (cf. Chapitre II point 2.3.1) [220, 221]. La seconde modification implique quant à elle la génération en surface des CNTs de groupements phosphonates à travers le greffage covalent du sel de diazonium diéthyl 4-aminobenzylphosphonate en présence de  $\text{NaNO}_2$  en milieu acide ( $\text{HClO}_4$ ) pendant 2 h à 50°C (Figure 6.2b). Contrairement au cas des nanotubes « phosphoniques » précédemment exploités, préparés à partir d'un traitement oxydant préliminaire (P-MWCNTs, cf. Chapitre II point 2.3.2), la méthode utilisée ici n'entraîne pas leur raccourcissement (impliquant lui-même une perte partielle des capacités de résistance mécanique) : elle permet donc de conserver globalement l'*aspect ratio* (rapport longueur/largeur) initial des MWCNTs [341-343]. Par ailleurs, les fonctions terminales  $-\text{P}(=\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  (ou  $-\text{PO}_3\text{Et}_2$ ) obtenues présentent une affinité notoire pour différents types de cations métalliques (notamment  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$ ) [121, 224], ce qui pourra s'avérer avantageux dans le cadre d'une réactivité chimique ultérieure.



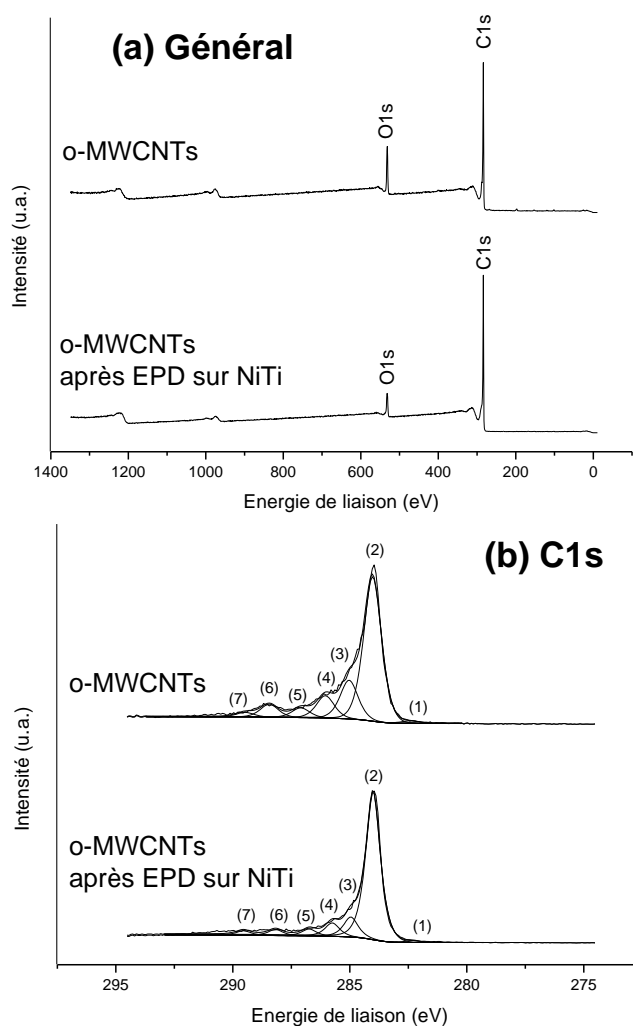
**Figure 6.2.** Schémas réactionnels de la synthèse des *o*-MWCNTs (a) et des  $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs (b).

Au terme d'un protocole expérimental de type « essai-erreur », nous sommes tout d'abord parvenus à déposer électrophorétiquement une couche uniforme et compacte de *o*-MWCNTs en surface du NiTi ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) à partir d'une concentration en nanotubes de 0.55 mg/mL d'eau Milli-Q [336] et d'une différence de potentiel de +40 V appliquée pendant 1 min par rapport à une électrode de Pt utilisée comme « pseudo-référence » (disposée à 5 mm de l'électrode de travail et parallèlement à celle-ci). Une fois retirés délicatement du bain de modification, les échantillons « NiTi/*o*-MWCNTs » subissent un post-traitement thermique (120°C, air ambiant, 5 h) afin de consolider la structure et la compacité du dépôt [340]. Celui-ci fait état d'un ensemble de nanotubes entrelacés, dispersés avec un grand degré d'homogénéité sur toute la surface du substrat (images MEB présentées à la Figure 6.3).



**Figure 6.3.** Images MEB d'un revêtement de *o*-MWCNTs sur NiTi généré par EPD (+40 V/Pt, 1 min).

L'analyse XPS des films de o-MWCNTs rend bel et bien compte des signaux caractéristiques C1s et O1s au niveau du spectre général (Figure 6.4a). L'observation approfondie du niveau de cœur C1s permet d'identifier 7 contributions différentes : des espèces de type carbure (en traces) à 282.3 eV (1), les doubles liaisons C=C typiques des MWCNTs et le signal *shake-up* apparenté à 284.0 eV (2) et 289.5 eV (7), les liaisons C–C et C–H à 285.0 eV (3), C–O à 286.1 eV (4), C=O à 287.1 eV (5) et C(=O)O à 288.4 eV (6), respectivement [222, 223]. En étudiant plus minutieusement leurs pourcentages atomiques (Table 6.1), il apparaît que les contributions typiques des MWCNTs oxydés (3-6) diminuent après l'EPD, alors que celle relative aux MWCNTs non-modifiés (résidus du traitement oxydant) augmente considérablement (2). Autrement dit, le protocole expérimental tel qu'exploité tendrait curieusement à défavoriser l'ancrage en surface de o-MWCNTs par rapport aux nanotubes non-modifiés. Cette observation est par ailleurs confirmée par l'évolution similaire du rapport atomique global C/O selon que les o-MWCNTs soient ou non déposés sur NiTi : sa valeur moyenne passe en effet de 6.1 (o-MWCNTs) à 9.5 (NiTi/o-MWCNTs).

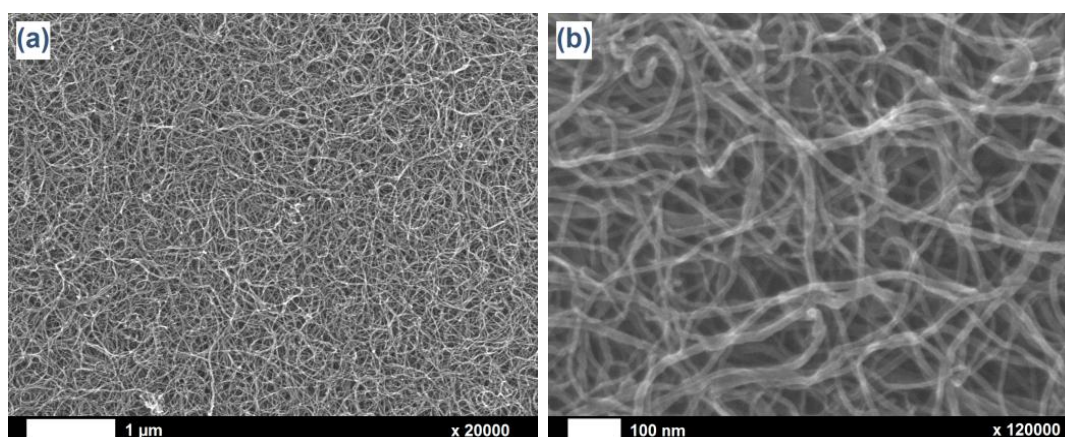


**Figure 6.4.** Spectres XPS général (a) et C1s (b) d'échantillons de o-MWCNTs « bruts » (haut) et déposés sur NiTi par EPD – NiTi/o-MWCNTs (bas).

Contribution	Energie de liaison (eV)	o-MWCNTs (%)	NiTi/o-MWCNTs (%)
(1) Carbure	282.3	1.1	1.0
(2) C=C <sub>MWCNTs</sub>	284.0	62.2	74.4
(3) C–C, C–H	285.0	15.8	9.6
(4) C–O	286.1	8.8	6.5
(5) C=O	287.1	4.2	3.3
(6) C(=O)O	288.4	5.4	2.9
(7) Shake-up	289.5	2.5	2.4

**Table 6.1.** Contributions du niveau de cœur C1s pour les o-MWCNTs « bruts » et déposés sur NiTi par EPD (NiTi/o-MWCNTs).

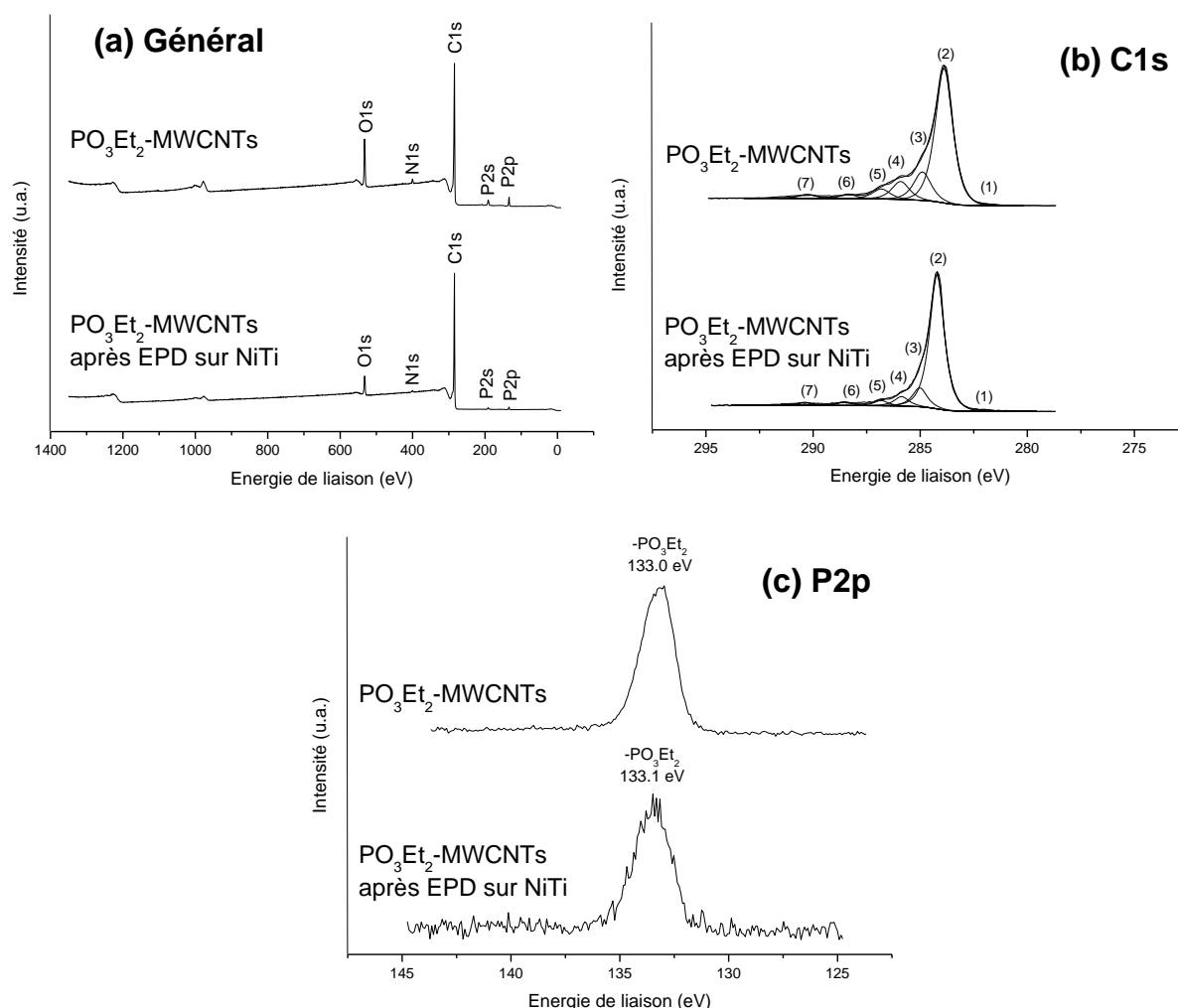
A côté du dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone oxydés, abondamment étudié depuis des années, le cas des PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs apparaît plus original mais aussi plus hypothétique. En premier lieu, la préparation de dispersions aqueuses s’est avérée relativement délicate à mettre au point de manière efficace et parfaitement reproductible, principalement à cause de phénomènes d’agrégation des nanotubes en solution. Néanmoins, à l’issue de nombreuses tentatives, nous sommes parvenus à préparer une solution aqueuse directement utilisable pour l’EPD sur base d’une concentration de 0.18 mg/mL. Les paramètres de dépôt ont quant à eux été directement repris du protocole développé pour les o-MWCNTs, à l’exception de la différence de potentiel entre les deux électrodes fixée cette fois à +25 V/Pt : un champ électrique plus « doux » semble en effet plus approprié à des nanotubes interagissant fortement entre eux, comme c’est le cas ici. Au final, sur base d’images MEB, les films formés témoignent d’une bonne homogénéité globale ainsi que d’une adhérence manifeste : comme pour les o-MWCNTs, on observe des entrelacs compacts et réguliers de nanotubes en surface du NiTi (Figure 6.5).



**Figure 6.5.** Images MEB d’un revêtement de PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs sur NiTi généré par EPD (+25 V/Pt, 1 min).

L’analyse XPS de la poudre de PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (Figure 6.6, spectres du haut) valide le caractère « phosphonate » de la fonctionnalisation des parois externes des nanotubes sur base des signaux O1s et P2p (d’énergies de liaison respectivement égales à 532.5 et 133.0 eV), en plus du pic C1s propre aux MWCNTs en eux-mêmes et aux atomes de carbone constitutifs du groupement benzylphosphonate [222, 223, 231]. En outre, la présence d’un

signal propre à l'azote (N1s à 400.4 eV) témoigne de la probable occurrence de liens diazo (cf. schéma réactionnel, Figure 6.2b) et/ou de réactifs azotés résiduels (aniline, sel de diazonium) au sein de l'échantillon [342]. Des constatations similaires peuvent être émises pour les spectres des échantillons NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (Figure 6.6, spectres du bas), confirmant la présence desdits nanotubes à la surface du NiTi. De manière interpellante, la proportion absolue individuelle et cumulée des éléments P2p, N1s et O1s par rapport au carbone C1s diminue sensiblement entre la poudre de PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (rapport C1s/[P2p+N1s+O1s] = 0.24) et les dépôts électrophorétiques correspondants (C1s/[P2p+N1s+O1s] = 0.14). Comme pour les o-MWCNTs, cela semble indiquer que les nanotubes portant quantitativement moins de fonctions insérées (ici -PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>) sont préférentiellement déposés sur les surfaces de NiTi. Parallèlement, les différentes composantes du signal C1s (Figure 6.6b et Table 6.2) suivent la même tendance : les signaux liés aux nanotubes fonctionnalisés (3-5) voient leur intensité faiblir après EPD, tandis que ceux corrélés aux nanotubes « originaux » (2,7) sont présents de façon plus marquée.



**Figure 6.6.** Spectres XPS général (a), C1s (b) et P2p (c) d'échantillons de PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs « bruts » (haut) et déposés sur NiTi par EPD – NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (bas).



Contribution	Energie de liaison (eV)	PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs (%)	NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs (%)
(1) Carbone	282.0	0.6	0.9
(2) C=C <sub>MWCNTs</sub>	284.1	66.2	76.2
(3) C–C, C–H	285.0	15.0	10.3
(4) C–O	286.0	8.9	5.6
(5) C=O	286.9	5.0	3.0
(6) C(=O)O	288.5	2.6	2.0
(7) Shake-up	290.4	1.7	2.0

**Table 6.2.** Contributions du niveau de cœur C1s pour les PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs « bruts » et déposés sur NiTi par EPD (NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs).

Le dépôt électrophorétique en milieu aqueux de nanotubes de carbone fonctionnalisés (oxydés et phosphonates) à la surface du Nitinol s'est révélé non seulement facile à mettre en œuvre mais aussi particulièrement fructueux. Les couches résultantes se montrent denses, adhérentes, organisées et fonctionnelles, ce qui permet d'envisager directement leur exploitation en tant que *scaffolds* pour la génération (électro)chimique ultérieure de revêtements composites Ta-CNTs.

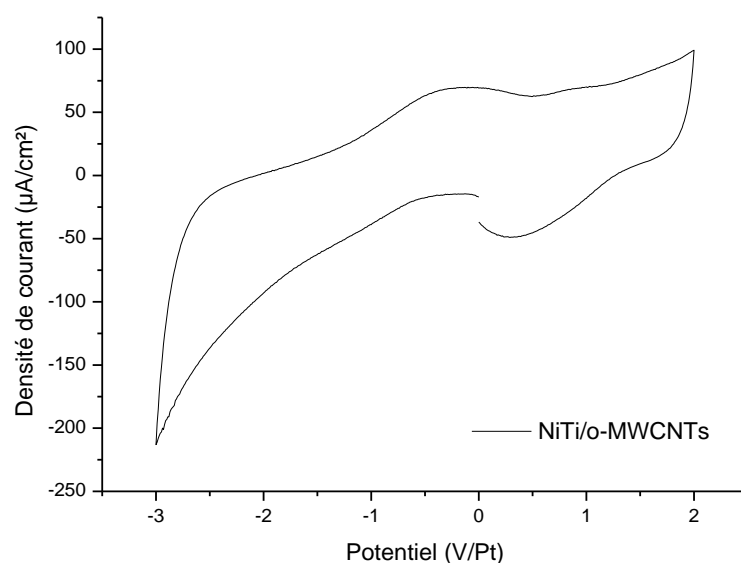
## 6.2. Deuxième phase : électrodéposition de tantale

En toute généralité, le recours à l'électrochimie pour la préparation de couches composites peut s'envisager de deux façons différentes, selon que les différents constituants du système soient déposés de manière successive ou en une seule et même étape. Toutefois, le dépôt électrochimique simultané de deux éléments (ou plus) est souvent regardé comme relativement plus complexe par rapport au dépôt d'un composé unique. Plusieurs paramètres expérimentaux liés au solvant (polarité, fenêtre électrochimique, viscosité, ...) et/ou aux (nano)particules impliquées (nature, taille, concentration, capacité de dispersion, ...) doivent en effet être considérés avec une grande attention et de manière synergique : ils peuvent exercer une influence décisive sur la morphologie de surface, la résistance mécanique ou encore la composition chimique des revêtements [344-347]. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers un protocole expérimental en deux étapes, avec une première phase impliquant un dépôt électrophorétique de nanotubes de carbones fonctionnalisés sur Nitinol (cf. point 6.1) et une seconde phase consistant en une électrodéposition sus-jacente de tantale en milieu liquide ionique. Comme on l'a vu précédemment (cf. Chapitre IV), cette méthode implique une grande facilité pratique et une capacité de contrôle importante sur la morphologie, l'épaisseur et la composition du matériau déposé. De la sorte, on s'attend à ce que la combinaison des deux traitements renforce de manière efficiente et maîtrisée les interactions chimiques entre les entités Ta et les MWCNTs présents en surface.

### 6.2.1. Électrodéposition de tantale sur NiTi/o-MWCNTs

Les échantillons NiTi/o-MWCNTs sont les premiers à être envisagés en tant que plateformes pour l'EDP de Ta en milieu liquide ionique [BMP]Tf<sub>2</sub>N en présence de 0.10 M

TaF<sub>5</sub> et 0.25 M LiF. Comme dans le cas du seul NiTi (cf. chapitre IV), l'électrodéposition est effectuée sous atmosphère inerte (Ar) et à température ambiante (25°C). Un cyclovoltammogramme du substrat, mesuré à une vitesse de 100 mV/s entre -3.0 et +2.0 V/Pt, est présenté à la Figure 6.7. En toute logique, la vague réductrice observée au cours du balayage aller (à partir de -0.5 V/Pt) correspond à la conversion du Ta(+V) en Ta métallique, tandis que les épaulements perçus lors du balayage retour (notamment à -0.3 et +1.0 V/Pt) indiquent la réaction inverse (via l'intermédiaire stable Ta(+III), cf. point 4.2.1). Quant au pic cathodique détecté aux alentours de +0.5 V/Pt, il correspond à une réponse spécifique des (o-)MWCNTs présents en surface (il n'était pas observé dans le cas du NiTi non-modifié) vis-à-vis du milieu [BMP]Tf<sub>2</sub>N (il est également visualisé en l'absence de TaF<sub>5</sub> dans la solution).

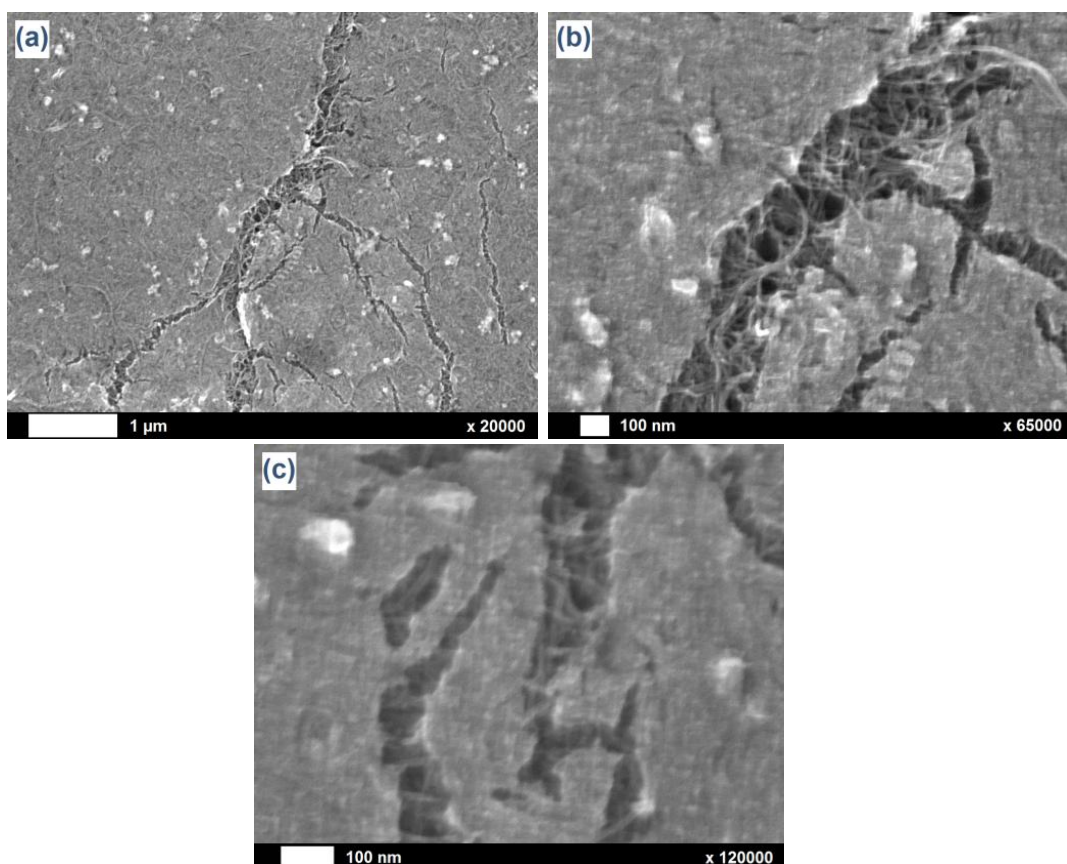


**Figure 6.7.** Courbe de voltammétrie cyclique d'un substrat de NiTi/o-MWCNTs mesurée dans une solution 0.10 M TaF<sub>5</sub> et 0.25 M LiF dans [BMP]Tf<sub>2</sub>N. La mesure est effectuée à température ambiante (25°C) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Dans l'optique d'une première caractérisation du co-dépôt o-MWCNTs/Ta sur NiTi, nous avons à ce stade repris « telles quelles » les conditions expérimentales d'EDP du Ta précédemment mises au point sur un substrat de NiTi « brut », à savoir un dépôt galvanostatique réalisé à -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h (ce qui se justifie par ailleurs au vu de la CV – Figure 6.7). Le protocole de post-traitement développé à cette occasion, consistant en un « nettoyage » à l'eau bouillante pendant 15 min, est également appliqué. L'étape de sonication en milieu éthanol absolu n'est par contre pas exploitée ici étant donné son impact destructeur sur la couche de nanotubes déposés électrophorétiquement.

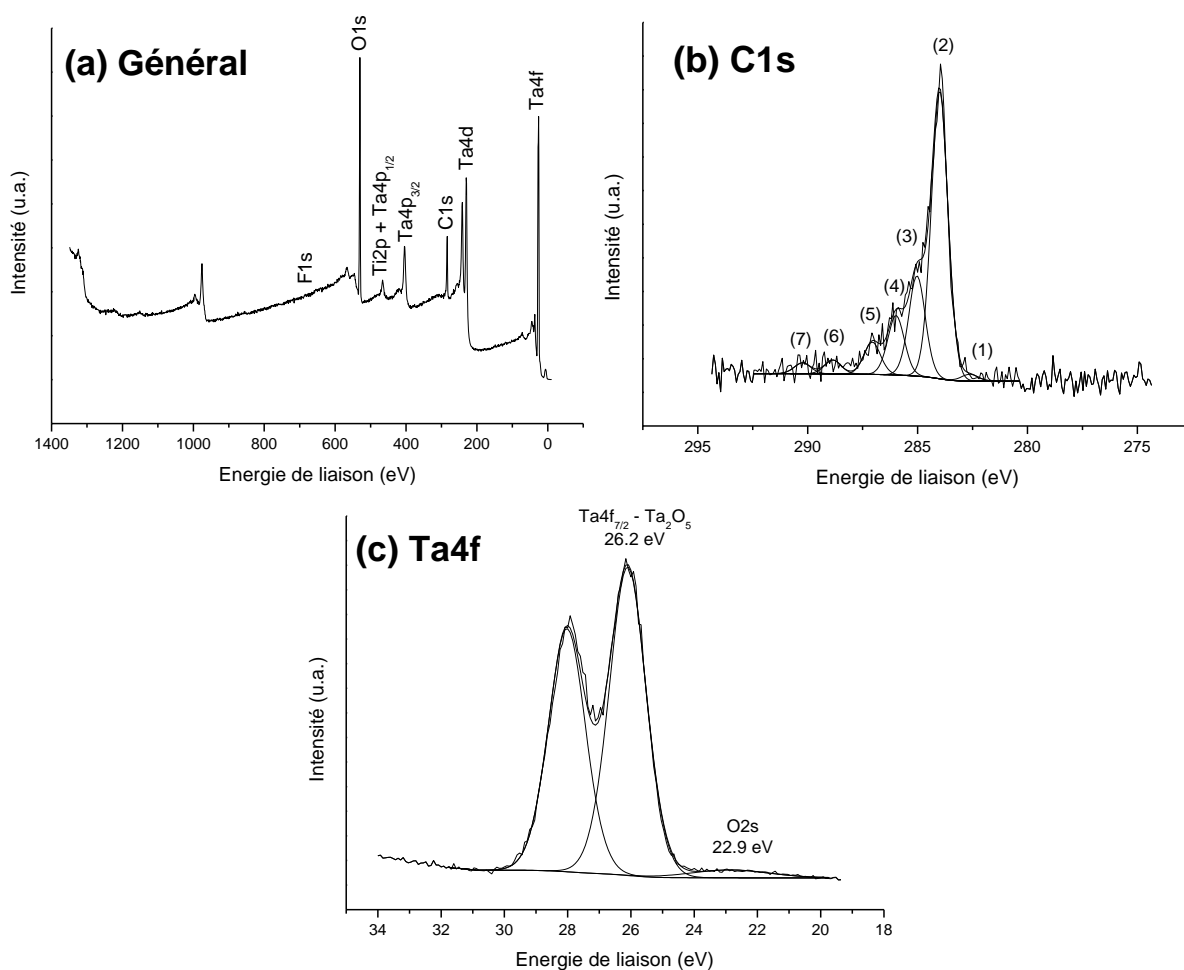
Les images MEB des couches ainsi formées (Figure 6.8) témoignent de la présence d'un revêtement de Ta compact et dense, recouvrant de manière relativement homogène le film sous-jacent de o-MWCNTs. Celui-ci reste résiduellement visible au niveau des craquelures observées çà et là sur la surface. On remarque à cette occasion que les o-MWCNTs apparaissent « nus » sous la couche de Ta (Figure 6.8c), qui constitue donc une sorte de

« croûte » déposée sur le film de nanotubes sans lien chimique et/ou morphologique manifeste avec celui-ci.



**Figure 6.8.** Images MEB de substrats NiTi/o-MWCNTs/Ta générés par co-dépôt électrochimique EPD-EDP.

La nature chimique de la couche de Ta, et plus généralement du co-dépôt o-MWCNTs/Ta, est également analysée par XPS [222]. Au regard du spectre général (Figure 6.9a), les signaux propres au carbone C1s (magnifié à la Figure 6.9b) et à l'oxygène O1s peuvent être corrélés au revêtement de nanotubes de carbone oxydés, tandis que les pics Ta4f et F1s sont attribués au film de Ta (sous forme oxydée  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $E_{\text{liaison}}(\text{Ta4f}) = 26.2 \text{ eV}$  – Figure 6.9c) ainsi qu'à la légère contamination fluorée (rapport F/Ta = 0.06 ; Table 6.3) originaire du LiF. Du point de vue quantitatif, les résultats montrent une forte présence de Ta en extrême surface des échantillons (près de 17% en valeur absolue ; Table 6.3), en particulier lorsque l'on considère le rapport élémentaire avec le carbone issu des o-MWCNTs (rapport  $\text{Ta}/\text{C} = \text{C}_{\text{MWCNTs}}$  égal à 0.82). Au niveau du signal C1s (Figure 6.9b et Table 6.4), les proportions respectives en carbone  $\text{sp}^2$  à 284.0 eV (2) et  $\text{sp}^3$  à 285.0 eV (3) évoluent selon l'analyte : le rapport des contributions (2) et (3) passe en effet d'une valeur de 7.8 pour l'échantillon NiTi/o-MWCNTs (après EPD ; Table 6.1) à 2.9 pour NiTi/o-MWCNTs/Ta (après EDP ; Table 6.4), ce qui peut s'expliquer par la présence non-négligeable d'espèces hydrocarbonées contaminantes, immanentes au protocole d'EDP.



**Figure 6.9.** Spectres XPS général (a), C1s (b) et Ta4f (c) d'échantillons de NiTi/o-MWCNTs/Ta générés par co-dépôt électrochimique EPD-EDP.

Echantillon	C1s (%)	O1s (%)	Ta4f (%)	F1s (%)	Ta/C=C <sub>MWCNTs</sub>	F/Ta
o-MWCNTs	85.4	14.6	//	//	//	//
NiTi/o-MWCNTs	90.4	9.6	//	//	//	//
NiTi/o-MWCNTs/Ta	36.0	46.3	16.6	1.1	0.82	0.06

**Table 6.3.** Pourcentages atomiques XPS et rapports Ta/C=C<sub>MWCNTs</sub> et F/Ta mesurés pour des échantillons de o-MWCNTs, NiTi/o-MWCNTs et NiTi/o-MWCNTs/Ta.

Contribution	Energie de liaison (eV)	NiTi/o-MWCNTs/Ta (%)
(1) Carbone	282.7	1.3
(2) C=C <sub>MWCNTs</sub>	284.0	56.3
(3) C-C, C-H	285.0	19.6
(4) C-O	286.0	11.6
(5) C=O	287.1	6.3
(6) C(=O)O	288.9	2.7
(7) Shake-up	290.2	2.2

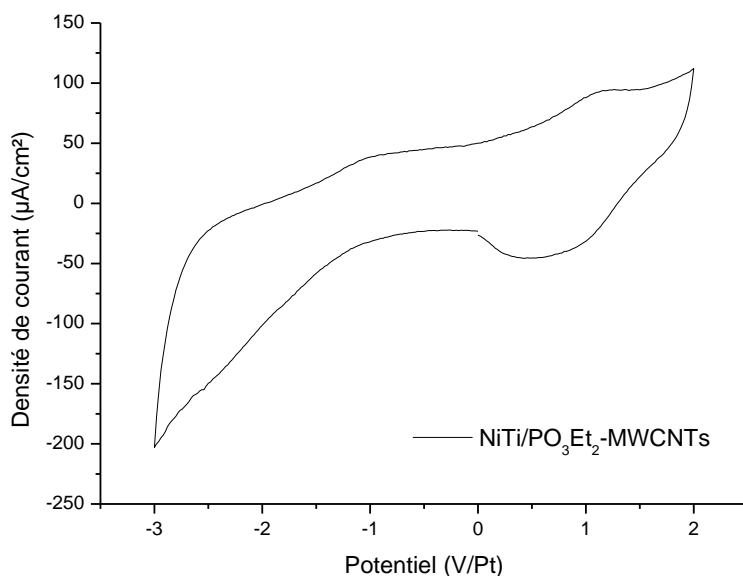
**Table 6.4.** Contributions du niveau de cœur C1s pour les échantillons NiTi/o-MWCNTs/Ta générés par co-dépôt électrochimique EPD-EDP.

### 6.2.2. Electrodéposition de tantale sur NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs

Les investigations menées sur les substrats NiTi/o-MWCNTs/Ta ont permis de mettre en évidence les principales caractéristiques des dépôts électrochimiques successifs de nanotubes de carbone et de tantale sur substrats métalliques. Ces résultats peuvent donc servir de point de départ dans le contexte d'une étude plus poussée du cas des PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs : outre leur caractère original et novateur, ceux-ci sont également censés faire preuve d'une plus forte affinité pour les entités Ta de par la nature de leur fonctionnalisation.

#### 6.2.2.1. Etude exploratoire : comportement d'électrodéposition du tantale sur NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs

Comme précédemment, la réactivité électrochimique du substrat-plateforme NiTi-PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs est analysée par le biais d'une courbe CV dans le milieu 0.10 M TaF<sub>5</sub> / 0.25 M LiF / [BMP]Tf<sub>2</sub>N (Figure 6.10). L'allure du graphe et les comportements connexes rejoignent globalement ceux observés pour le cas référence « NiTi/o-MWCNTs » (Figure 6.7) : vague réductrice au balayage aller à partir de -1.0 V/Pt (Ta(+V) → Ta(0)), épaulements au balayage retour à -0.7 et +1.0 V/Pt pour la réoxydation correspondante, et réponse spécifique des MWCNTs vis-à-vis du milieu liquide ionique au niveau du pic centré à -0.5 V/Pt. L'échelle de densité de courant (entre +100 et -200 µA/cm<sup>2</sup>) est par ailleurs identique dans les deux situations.

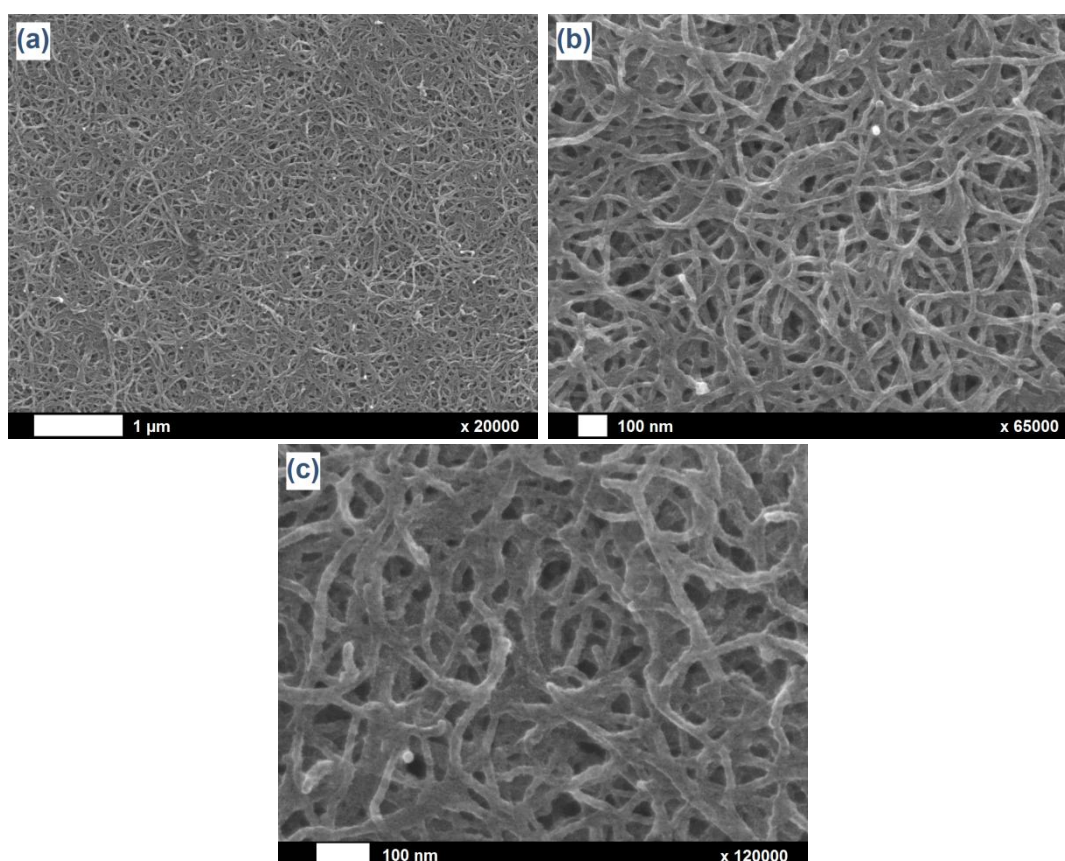


**Figure 6.10.** Courbe de voltammétrie cyclique d'un substrat de NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs mesurée dans une solution 0.10 M TaF<sub>5</sub> et 0.25 M LiF dans [BMP]Tf<sub>2</sub>N. La mesure est effectuée à température ambiante (25°C) avec une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Dès lors, la couche de Ta est préparée sur base des standards expérimentaux définis pour le protocole d'EDP, à savoir un dépôt galvanostatique à -100 µA/cm<sup>2</sup> pendant 1 h suivi d'un post-traitement à l'eau bouillante pendant 15 min. A noter, comme notifié

précédemment, qu'un dépôt par CV ou en mode potentiostatique n'aboutit pas à un résultat concluant en matière d'adhérence du Ta.

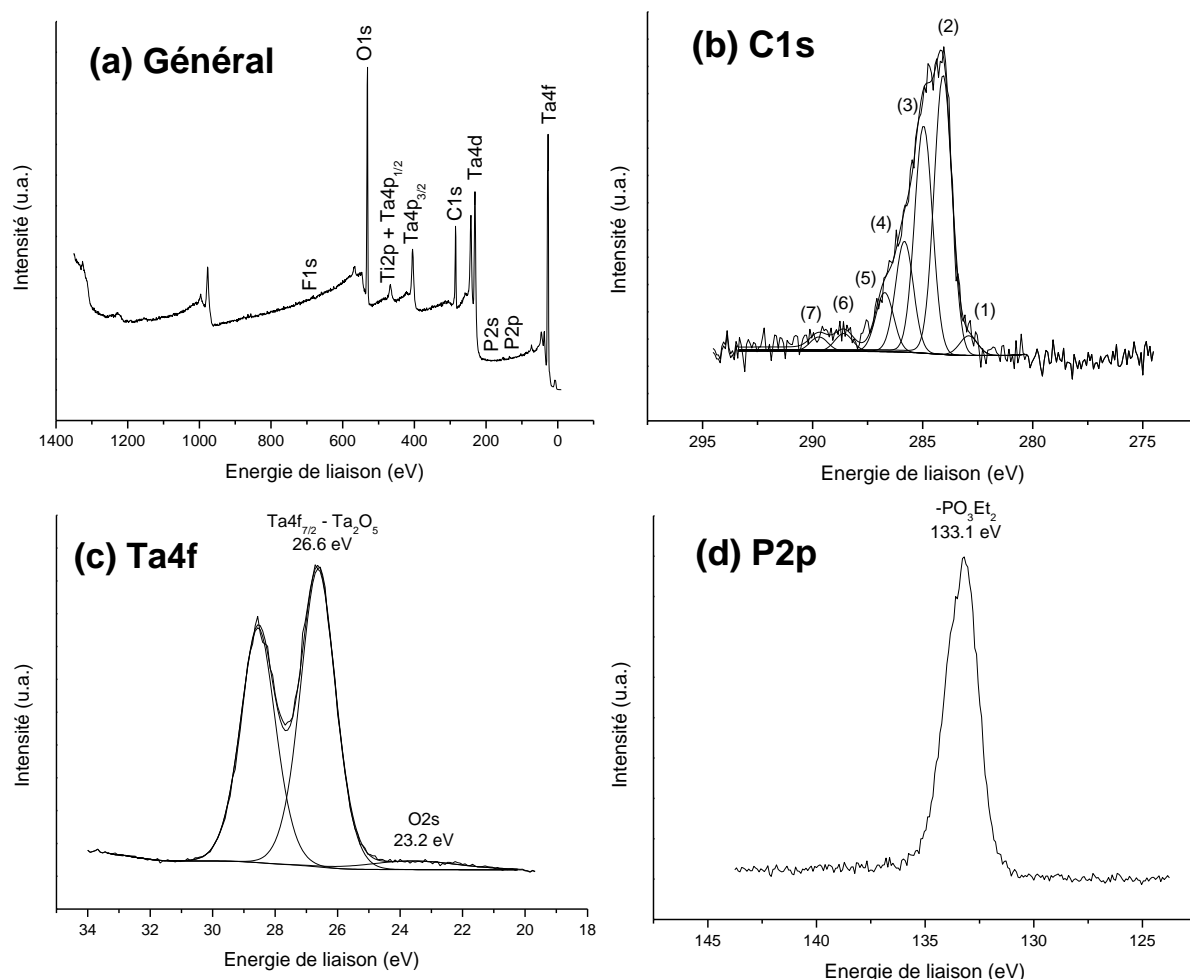
La caractérisation des dépôts  $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs/Ta}$  par MEB (Figure 6.10) constitue d'emblée un résultat majeur : en effet, contrairement au cas des o-MWCNTs où la couche sus-jacente de Ta formait une « croûte » en surface du matériau, l'EDP sur  $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$  génère un enrobage fin et uniforme de ceux-ci par Ta. A priori, ce phénomène se manifesterait sur toute l'épaisseur de la couche de nanotubes. En tout état de cause, le revêtement final ici synthétisé constitue une forme particulièrement nette et aboutie de composite MWCNTs-Ta.



**Figure 6.10.** Images MEB de substrats NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs/Ta}$  générés par co-dépôt électrochimique EPD-EDP.

Du point de vue de l'XPS, les caractéristiques respectives des  $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$  et du Ta sont une nouvelle fois clairement identifiées, notamment au niveau du spectre général (Figure 6.11a) et des niveaux de cœur C1s (Figure 6.11b), Ta4f (Figure 6.11c) et P2p (Figure 6.11d) [222]. L'étude quantitative (Table 6.5) confirme l'ampleur de la présence du Ta (sous forme  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) en extrême surface (14% en valeur absolue, rapport  $\text{Ta/C} = C_{\text{MWCNTs}} = 0.85$ ) ainsi qu'une très faible contamination fluorée (rapport  $\text{F/Ta} = 0.05$ ), dans des proportions similaires au cas NiTi/o-MWCNTs/Ta (à l'exception de la morphologie du revêtement MWCNTs/Ta). L'accroissement (en %) sur le spectre C1s (Figure 6.11b et Table 6.6) des composantes liées au carbone aliphatique à 285.0 eV (3) ainsi qu'aux liens C–N et C–O à

285.8 eV (4), C=O à 286.7 eV (5), C(=O)O à 288.6 eV (6) et  $\text{CO}_3^{2-}$  à 289.7 eV (7), est ici aussi attribuée à la contamination apportée par le protocole d'EDP du Ta : numériquement, le rapport des contributions (2) et (3) passe d'une valeur de 7.4 avant EDP du Ta ( $\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$  ; Table 6.2) à une valeur de 1.2 après EDP ( $\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}/\text{Ta}$  ; Table 6.6).



**Figure 6.11.** Spectres XPS général (a), C1s (b), Ta4f (c) et P2p (d) d'échantillons de  $\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}/\text{Ta}$  générés par co-dépôt électrochimique EPD-EDP.

Echantillon	C1s (%)	O1s (%)	P2p (%)	N1s (%)	Ta4f (%)	F1s (%)
$\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$	80.7	14.1	3.4	1.8	//	//
$\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$	88.0	8.6	1.8	1.6	//	//
$\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}/\text{Ta}$	40.0	44.6	1.2	//	13.5	0.7
<b>Ta/C=C<sub>MWCNTs</sub></b>		<b>F/Ta</b>				
$\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$	//	//				
$\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$	//	//				
$\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}/\text{Ta}$	0.85	0.05				

**Table 6.5.** Pourcentages atomiques XPS et rapports  $\text{Ta}/\text{C}=\text{C}_{\text{MWCNTs}}$  et  $\text{F}/\text{Ta}$  mesurés pour des échantillons de  $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$ ,  $\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$  et  $\text{NiTi}/\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}/\text{Ta}$ .

Contribution	Energie de liaison (eV)	NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs/Ta (%)
(1) Carbure	282.0	2.0
(2) C=C <sub>MWCNTs</sub>	284.1	38.9
(3) C–C, C–H	285.0	31.5
(4) C–O	286.0	15.3
(5) C=O	286.9	7.6
(6) C(=O)O	288.5	2.7
(7) Shake-up	290.4	2.0

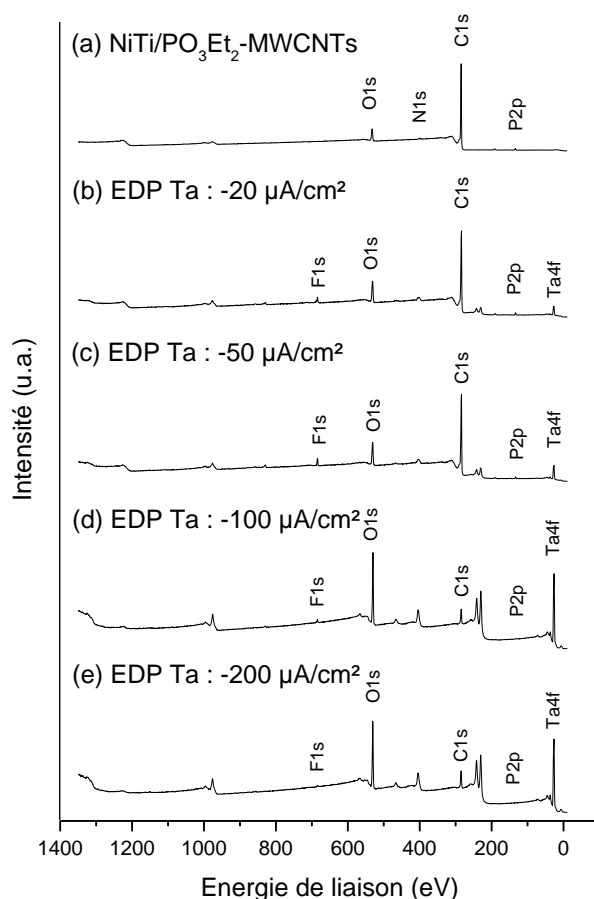
**Table 6.6.** Contributions du niveau de cœur C1s pour les échantillons NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta générés par co-dépôt électrochimique EPD-EDP.

#### 6.2.2.2. Dépôt galvanostatique de tantale sur NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs : investigation des paramètres « densité de courant » et « temps »

Les premiers tests menés sur base des paramètres standards d'EDP se sont montrés non seulement concluants mais surtout attrayants en matière de conception de couches composites (pour biomatériaux ou autres). Etant donné le caractère approfondi de la présente investigation, nous avons voulu évaluer l'impact d'une variation de la densité de courant et du temps d'électrodéposition appliqués dans le but d'obtenir un contrôle affiné sur la morphologie du revêtement composite final. Nous en avons également profité pour modifier quelque peu la durée d'immersion des échantillons dans le bain d'eau bouillante après dépôt : en effet, le temps de 15 min initialement établi entraîne régulièrement un décrochage partiel du film de nanotubes de carbone généré par EPD. Nous sommes donc passés à un laps de 30 s, suffisamment court pour éviter ce problème de décrochage et suffisamment long pour éliminer la majeure partie des résidus contaminants de l'EDP.

Tout d'abord, l'électrodéposition du Ta sur NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs a été testée pour des valeurs de densité de courant allant de -20 à -200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , tous les autres paramètres constants par ailleurs (1 h, 25°C, milieu 0.10 M TaF<sub>5</sub> / 0.25 M LiF / [BMP]Tf<sub>2</sub>N). Les spectres XPS des différents échantillons sont présentés à la Figure 6.12, et permettent d'identifier les signaux caractéristiques de la couche de PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (principalement C1s et P2p) ainsi que ceux représentatifs du dépôt de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, soit Ta4f et F1s (contamination). L'évaluation quantitative (Table 6.7) fait état d'un *optimum* (en termes de composition) pour une densité de courant de -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , et ce aussi bien pour la quantité de Ta présente en extrême surface (rapport Ta/C=C<sub>MWCNTs</sub> égal à 2.41) que pour la proportion de contaminants fluorés (rapport F/Ta égal à 0.18). Ces résultats sont conformes aux observations établies au niveau de l'analyse CV (Figure 6.10) : une densité de courant trop faible (typiquement -20 et -50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) ou trop importante (typiquement -200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) ne permet pas de réduire et d'électrodéposer le tantale de manière suffisamment rapide et efficace, et/ou implique le dépôt connexe d'espèces fluorées contaminantes.



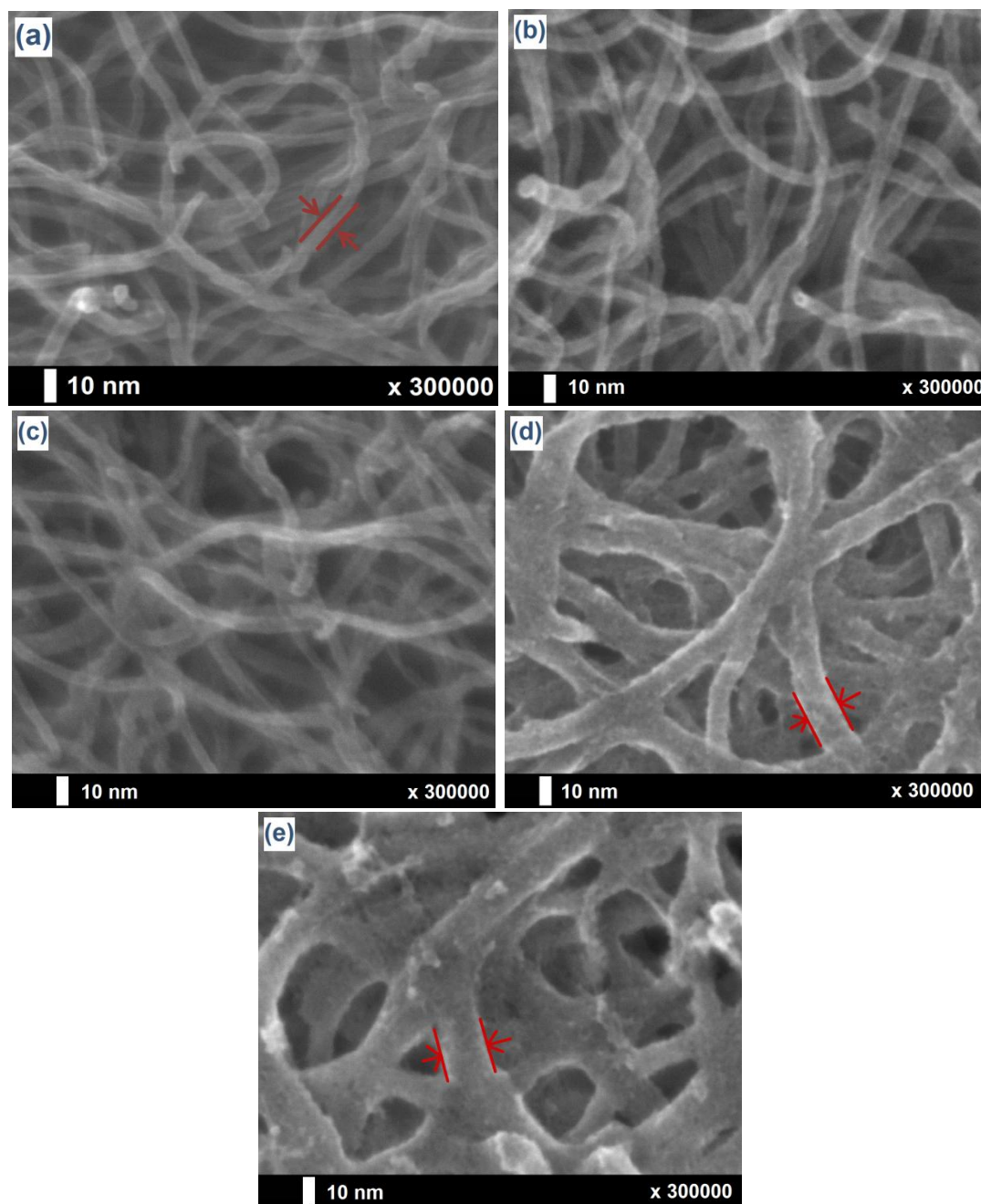


**Figure 6.11.** Spectres XPS généraux d'échantillons NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (a) et NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta générés après EDP de Ta pendant 1 h à -20 (b), -50 (c), -100 (d) et -200 μA/cm<sup>2</sup> (e).

Echantillon	Ta/C=C <sub>MWCNTs</sub>	F/Ta
NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs	//	//
NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs/Ta		
-20 μA/cm <sup>2</sup>	0.03	2.17
-50 μA/cm <sup>2</sup>	0.04	1.15
-100 μA/cm <sup>2</sup>	2.41	0.18
-200 μA/cm <sup>2</sup>	1.21	0.40

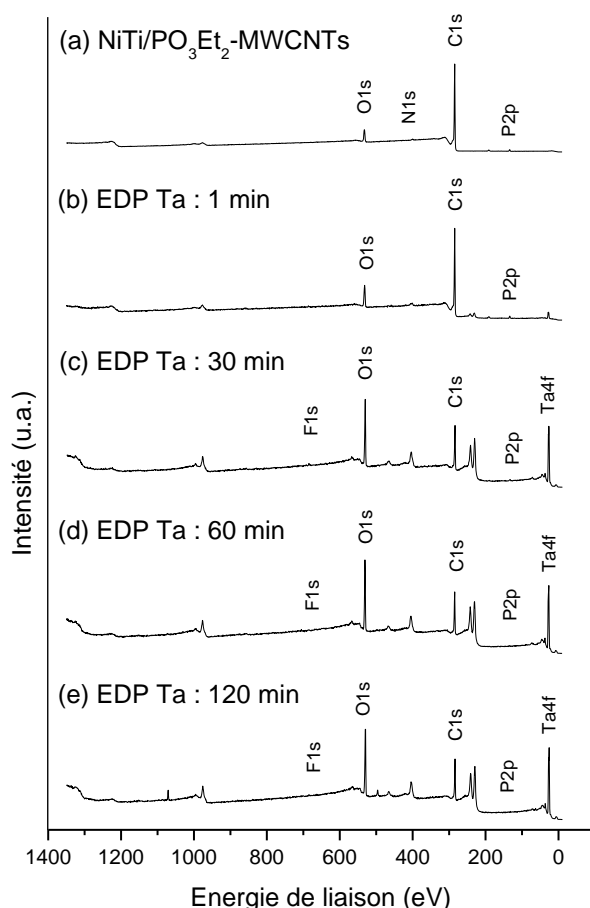
**Table 6.7.** Rapports XPS Ta/C=C<sub>MWCNTs</sub> et F/Ta mesurés pour des échantillons de NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs et NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta pour différentes densités de courant d'EDP.

Les images MEB (Figure 6.12a-e) traduisent les différentes tendances mises en évidence par XPS : comparativement à l'échantillon référence NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub> (Figure 6.12a), les substrats préparés à faible densité de courant (-20 et -50 μA/cm<sup>2</sup> ; Figure 6.12b-c) ne montrent aucun signe de la présence d'une couverture de Ta sur les nanotubes, alors que ceux obtenus au moyen d'une forte densité de courant (-100 et -200 μA/cm<sup>2</sup> ; Figure 6.12d-e) font état de MWCNTs enrobés de manière régulière et lisse par du Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> selon une épaisseur comprise entre 5 et 10 nm.



**Figure 6.12.** Images MEB d'échantillons NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (a) et NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta générés après EDP de Ta pendant 1 h à -20 (b), -50 (c), -100 (d) et -200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (e).

Une étude similaire est menée en faisant varier le paramètre « temps » entre 1 et 120 min, pour une densité de courant « optimale » de -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Similairement à la situation précédente, l'analyse XPS qualitative (spectres généraux à la Figure 6.13) et quantitative (Table 6.8) permet d'isoler un « optimum compositionnel ». Celui-ci est établi pour un temps de 60 min sur base de la valeur des rapports Ta/C=C<sub>MWCNTs</sub> (0.38) et F/Ta (0.03).

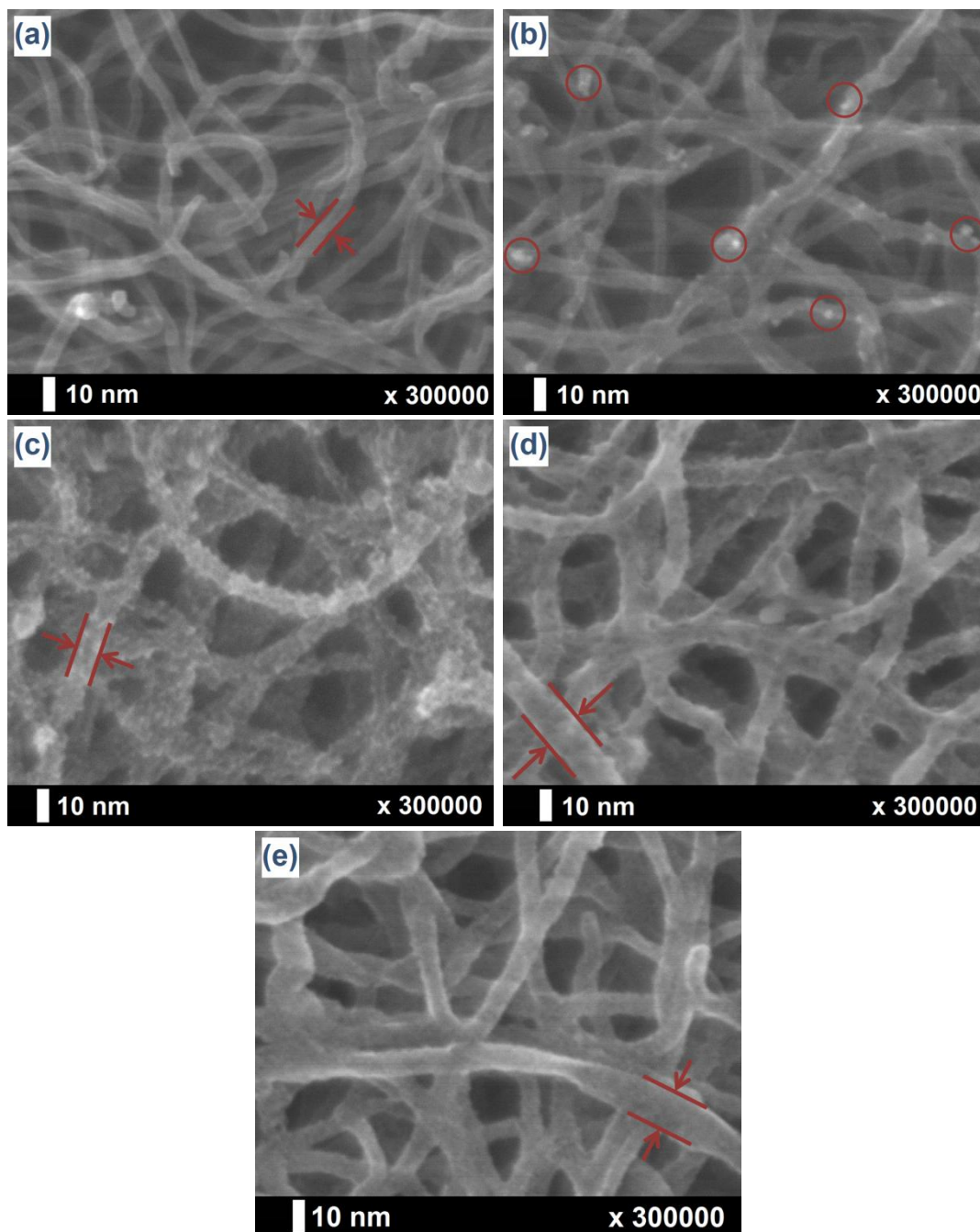


**Figure 6.13.** Spectres XPS généraux d'échantillons NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (a) et NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta générés après EDP de Ta à -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 (b), 30 (c), 60 (d) et 120 min (e).

Echantillon	Ta/C=C <sub>MWCNTs</sub>	F/Ta
NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs	//	//
NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs/Ta		
1 min	0.02	//
30 min	0.33	0.09
60 min	0.38	0.03
120 min	0.31	0.03

**Table 6.8.** Rapports XPS Ta/C=C<sub>MWCNTs</sub> et F/Ta mesurés pour des échantillons de NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs et NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta à différents temps d'EDP.

Au vu des observations MEB (Figure 6.14 a-e), la morphologie des revêtements composites PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta semble se dessiner progressivement au fur et à mesure du temps d'EDP. L'apparition ponctuelle des premières particules nanométriques de Ta sur les MWCNTs est mise en évidence après 1 min seulement (cercles rouges sur la Figure 6.14b). Après 30 min (Figure 6.14c), le degré d'enrobage par Ta a significativement augmenté et la couche présente une structure granulaire mais plus uniforme sur l'ensemble de la paroi extérieure des nanotubes. Des temps de 60 (Figure 6.14d) et 120 min (Figure 6.14e) aboutissent à la formation de revêtements de Ta plus lisses et plus épais, sans réelle distinction entre les deux cas. Leur épaisseur moyenne est toujours évaluée autour des 5-10 nm.



**Figure 6.14.** Images MEB d'échantillons NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (a) et NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta générés après EDP de Ta à -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 (b), 30 (c), 60 (d) et 120 min (e).

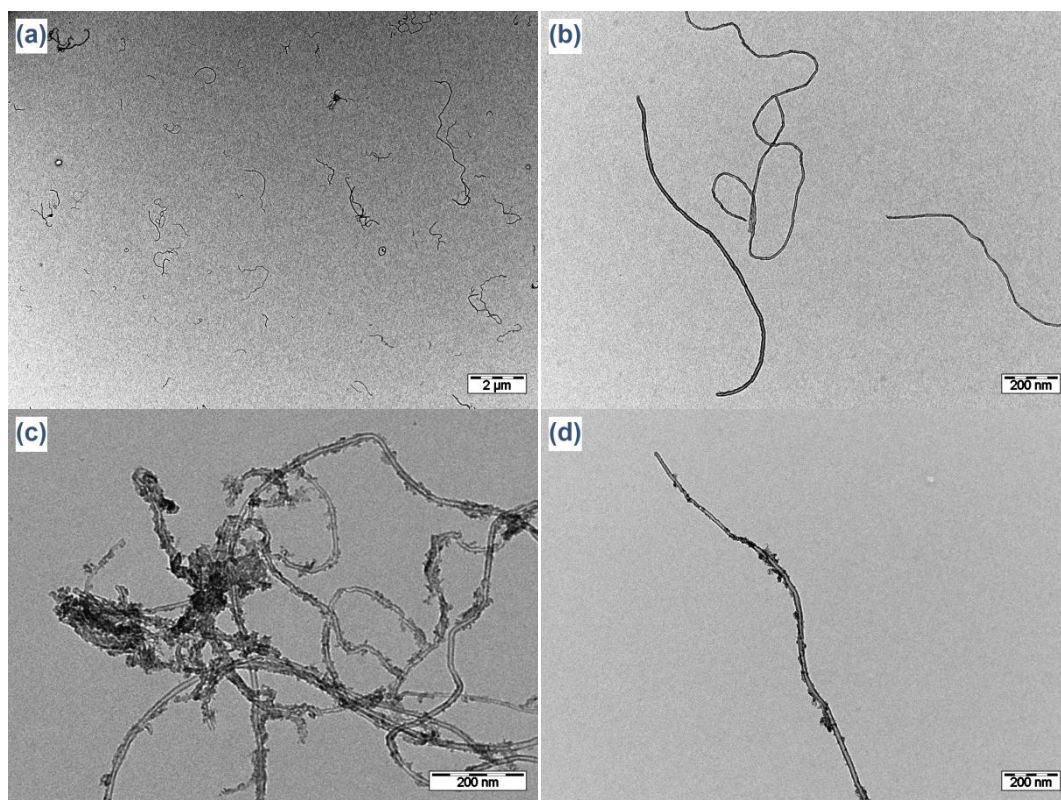
En définitive, le cas d'un substrat-plateforme de NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs soumis à une électrodéposition galvanostatique de Ta réalisée à -100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h peut être considéré comme idéal en matière d'adhérence des différentes couches, de structure, d'épaisseur et de contamination (fluorée) la plus réduite possible. Fort logiquement, des densités de courant et des temps d'EDP trop faibles/courtes ne permettent pas d'obtenir un dépôt de Ta sur les nanotubes. En outre, des valeurs trop importantes (de l'ordre de -200  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  et 2 h) semblent mener à un phénomène de saturation (*overload*) avec une

adsorption résiduelle d'une quantité substantielle d'espèces  $TaF_x$  (avec  $x \leq 5$ ) sur les surfaces, ce qui doit absolument être évité pour des raisons de biocompatibilité [348].

### 6.2.2.3. Dépôt galvanostatique de tantale sur NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (-100 $\mu A/cm^2$ , 1 h) : caractérisations complémentaires

Tant au niveau fondamental que dans l'optique d'une application à moyen terme, il est possible d'envisager bon nombre de caractérisations supplémentaires des systèmes NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta tels qu'optimisés au point précédent. Dans un souci de rationalisation et en parallèle avec les résultats obtenus précédemment pour d'autres substrats, nous avons choisi ici de nous concentrer sur une étude des principales propriétés de surface, à savoir la mouillabilité, la rugosité et l'épaisseur des couches composites. Nous mènerons également une première caractérisation de type électrochimique à travers la mesure de l'évolution du potentiel libre et de courbes de polarisation.

Mais d'abord et avant tout, les revêtements composites PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta « optimaux » sont observés par MET après grattage de la surface de NiTi (Figure 6.15a-d) : comparativement à leurs homologues « bruts » (Figure 6.15a-b), les nanotubes enrobés (Figure 6.15c-d) font état d'un recouvrement fort, compact et homogène par Ta (sous forme d'agrégats nanométriques).



**Figure 6.15.** Images MET de PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (a,b) et PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs/Ta (c,d) après grattage de la surface de NiTi.

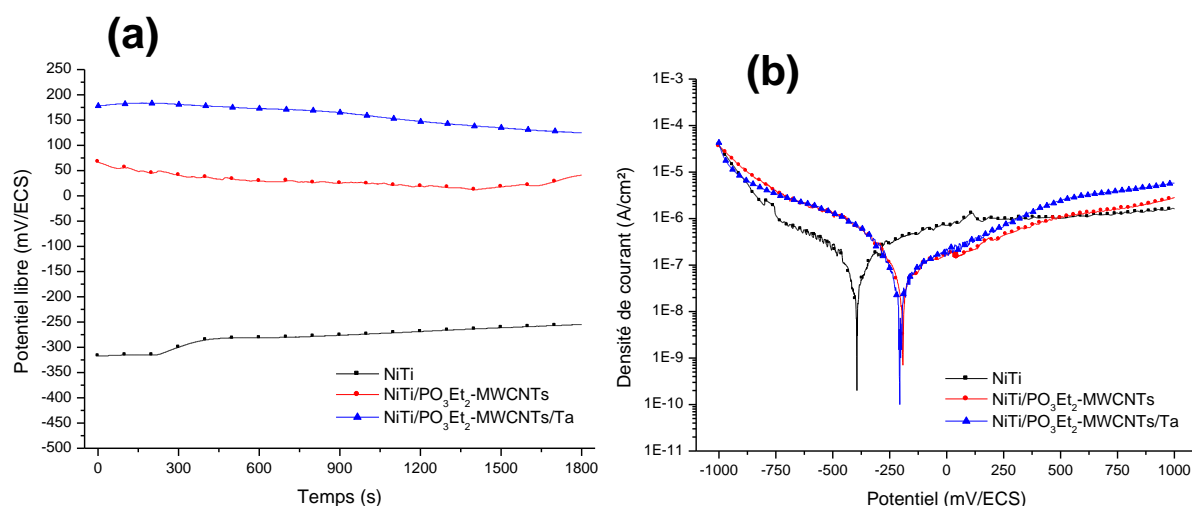


Les résultats de l'évaluation de la mouillabilité et de la rugosité des différents substrats sont rapportés à la Table 6.9. Comme attendu, la première couche déposée sur le NiTi (EPD des  $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs) entraîne une augmentation significative de la rugosité (de 5 nm pour NiTi à 66 nm pour NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs) et du caractère hydrophile des surfaces (l'angle de contact  $\text{H}_2\text{O}$  passe de 67 à 43°). La deuxième couche à base de Ta (EDP) n'impacte guère la valeur moyenne de la rugosité (74 nm) mais bien celle de la mouillabilité (13°). Quant à l'épaisseur du revêtement composite final, elle est globalement évaluée (par profilométrie mécanique au niveau de la marche) à plusieurs  $\mu\text{m}$  selon les situations (peu de reproductibilité expérimentale).

Echantillon	$\theta(\text{H}_2\text{O})$ (°)	$R_t$ (nm)
NiTi	67	5.3
NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs	43	66.4
NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs/Ta	13	73.6

**Table 6.9.** Valeurs moyennes d'angle de contact  $\theta(\text{H}_2\text{O})$  et de rugosité  $R_t$  mesurées pour des échantillons de NiTi, NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs et NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs/Ta.

Enfin, tant les courbes d'évolution du potentiel libre au cours du temps (Figure 6.16a) que les mesures LSV (Figure 6.16b) témoignent de la bonne stabilité électrochimique des revêtements composites. La présence successive d'une couche de  $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs puis d'un dépôt de Ta renforce le degré de passivation de la surface sous-jacente de NiTi ( $E_{\text{free}}$  passe progressivement de -286 à +40 puis +154 mV/ECS). Les revêtements impliquent également une légère atténuation de  $i_{\text{corr}}$  (de 12.5 à 9.9 puis  $6.8 \times 10^{-8} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et un comportement inhibiteur de type anodique ( $E_{\text{corr}}$  évolue de -372 pour NiTi à -158 et -182 mV/ECS pour NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs et NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs/Ta, respectivement), dans des proportions somme toute similaires dans les deux cas.



**Figure 6.16.** Échantillons de NiTi, NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs et NiTi/ $\text{PO}_3\text{Et}_2$ -MWCNTs/Ta caractérisés par électrochimie : évolution du potentiel libre (a) et courbes de polarisation (b) mesurées en milieu aqueux NaCl 0.9% pds (vitesse de balayage : 1 mV/s).

Echantillon	$E_{free}$ (mV/ECS)	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $10^{-8}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
NiTi « blanc »	-286	-372	12.5
NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs	+40	-158	9.9
NiTi/PO <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> -MWCNTs/Ta	+154	-182	6.8

**Table 4.3.** Potentiel libre  $E_{free}$ , potentiel  $E_{corr}$  et densité de courant  $i_{corr}$  de corrosion mesurés pour des échantillons de NiTi et NiTi/Ta.

Au-delà des intérêts morphologiques et compositionnels mis en évidence plus haut, il apparaît donc clair que l'électrodéposition d'une couche de Ta sur un premier revêtement constitué de PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs (EPD) renforce substantiellement la mouillabilité, la rugosité et l'effet barrière contre la corrosion des plateformes de NiTi. Ces bénéfices peuvent se révéler cruciaux dans l'optique de renforcer les capacités d'ancrage mécanique et chimique mais aussi la bioactivité osseuse d'un potentiel futur implant orthopédique préparé sur ces bases.

### 6.3. Synthèse

En conclusion, l'exploitation de l'électrochimie pour la préparation de revêtements composites « nanotubes de carbone – tantale » sur Nitinol s'est avérée à la fois remarquable et convaincante. Plutôt que de recourir à un co-dépôt en une seule étape, plus délicat à mettre en œuvre d'un point de vue conceptuel et pratique, nous avons montré que la combinaison d'un dépôt électrophorétique de MWCNTs fonctionnalisés et d'une électrodéposition de Ta en milieu liquide ionique aboutissait à l'obtention nette et rapide d'un réseau compact de nanotubes entrelacés et enrobés d'une fine couche de Ta (5-10 nm) à la morphologie lisse et homogène. Comparativement aux films composites obtenus par sol-gel (cf. chapitre II), les co-dépôts électrochimiques apparaissent plus structurés et plus faciles à manier à partir d'un ajustement subtil des paramètres expérimentaux (en particulier le temps ou la densité de courant). L'impact de la modification de surface des MWCNTs (oxydation ou fonctionnalisation « phosphonate » via une réaction de type diazonium) sur les capacités d'interaction avec les entités Ta a également été décrit et discuté [349].

Ce résultat, constituant l'un des points majeurs de ce travail de thèse, peut dès lors être mis en perspective pour des applications liées en toute généralité à la décoration contrôlée de CNTs (fonctionnalisés) par des nanofilms métalliques. Outre les dispositifs biomédicaux (implants osseux), les exemples les plus significatifs se rapportent aux senseurs (molécules biologiques, réactifs chimiques) et aux matériaux pour l'énergie (électrodes, piles, batteries, supercondensateurs, semiconducteurs) [225, 350, 351]. Plus spécifiquement, l'exploitation de CNTs modifiés « phosphonates » peut susciter un intérêt non-négligeable en matière de matériaux ignifuges nanocomposites : tant les nanotubes de carbone (sous forme de réseaux compacts) que les agents de couplage de type acide phosphonique sont en effet reconnus pour leur important caractère retardateur de flamme (notamment dans le cadre de matrices polymères) [121, 352].

# Chapitre VII

## Dépôt électrochimique d'oxyde de tantale en milieu carbonate de propylène

---

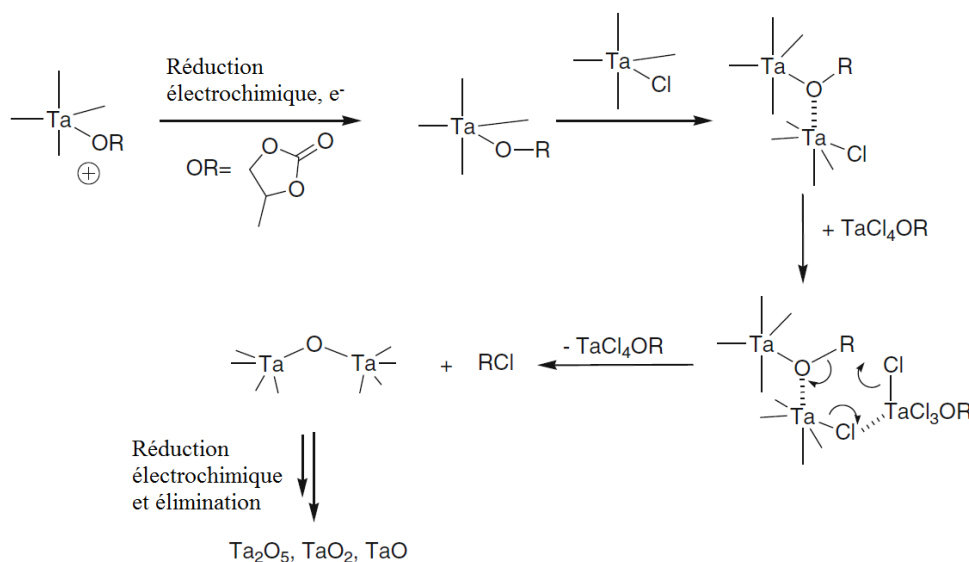
*Cette sixième et dernière partie de résultats expérimentaux représente une première tentative de dépôt électrochimique d'oxyde de tantale sur Nitinol en milieu carbonate de propylène. Aussi bien des substrats « nus » et recouverts d'un premier revêtement à base de nanotubes de carbone fonctionnalisés, généré par dépôt électrophorétique, seront exploités et investigués à cette occasion.*

*Au-delà des intérêts fondamentaux et appliqués d'une telle approche, notre principal objectif consiste ici à établir les points communs et les différences avec le protocole d'électrodéposition en milieu liquide ionique, exploité dans les chapitres précédents.*



## 7.1. Principes et état de l'art

Parmi plusieurs techniques physico-chimiques de modification de surface (sol-gel, CVD, pulvérisation cathodique, ...), l'électrodéposition constitue, comme on l'a vu, un procédé facile et pratique pour générer de manière contrôlée des couches minces, homogènes et uniformes à base de tantale. Jusqu'ici, les liquides ioniques ont majoritairement été utilisés à cette fin : leur large fenêtre électrochimique et leur haute conductivité thermique facilitent considérablement le processus d'électrodéposition du Ta sous conditions ambiantes. Une voie parallèle a récemment été proposée par T. Ohsaka et ses collaborateurs à travers l'exploitation d'une méthodologie de type sol-gel non-hydrolytique dans un milieu à base de carbonate de propylène (PC pour *Propylene Carbonate*) [353-356]. Celui-ci est un composé fréquemment utilisé comme solvant polaire aprotique à haute permittivité dans les électrolytes pour piles au lithium : sa polarité élevée entraîne la création d'une couche de solvation dense autour des ions  $\text{Li}^+$ , générant ainsi un électrolyte particulièrement conducteur [357]. Il est également reconnu comme milieu propice à l'électrodéposition de métaux alcalins (Li, Na, K) [358] et de transition (Nb, Ti) [359, 360], intéressant quant à sa faible viscosité et son moindre coût par rapport aux liquides ioniques. En ce qui concerne le mécanisme réactionnel, induit électrochimiquement, du dépôt d'oxydes de tantale  $\text{TaO}_x$  (majoritairement  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TaO}_2$  et  $\text{TaO}$ ) sur un substrat donné, il repose sur l'élimination d'un halogénure d'alkyle à partir du précurseur pentachlorure de tantale  $\text{TaCl}_5$  et de la formation simultanée d'un lien oxo Ta–O–Ta (Figure 7.1) [93, 356, 361, 362].



**Figure 7.1.** Génération d'oxydes de tantale  $\text{TaO}_x$  par un procédé sol-gel non-hydrolytique induit électrochimiquement [356].

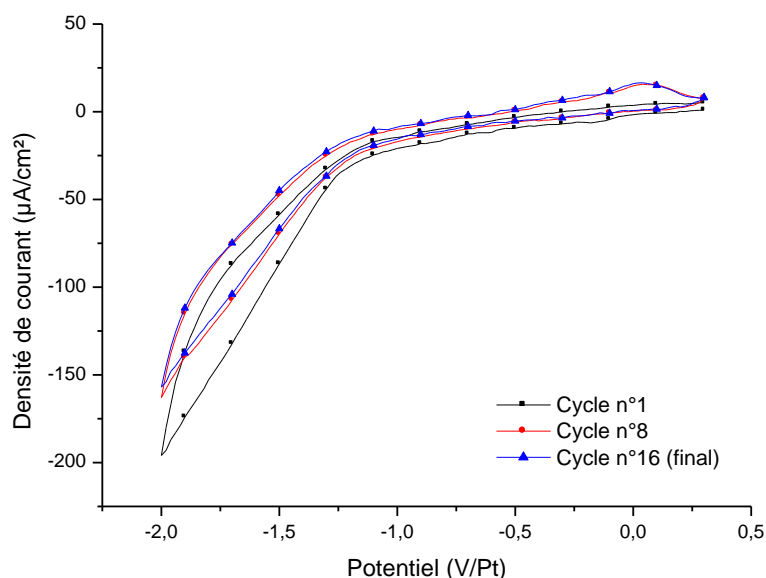
Les études menées par le groupe de T. Ohsaka impliquent une électrodéposition par cyclovoltammétrie ou à potentiel constant (galvanostatique) sur des substrats de carbone vitreux (GC pour *Glassy Carbon*), dans l'optique de la préparation de supports (électro)catalytiques pour piles à combustibles (à membrane d'échange de protons, *Proton*

*Exchange Membrane Fuel Cells*) [353-356]. Pour notre part, nous envisageons ici de transposer la méthodologie à des plateformes de Nitinol natives et modifiées par un dépôt électrophorétique de nanotubes de carbone. L'objectif global vise principalement à comparer les différents résultats obtenus et leurs implications à ceux établis dans le cas d'une électrodéposition en milieu liquide ionique (chapitres IV-VI).

## 7.2. Dépôt électrochimique d'oxyde de tantale sur Nitinol en milieu carbonate de propylène

Etant donné la nature exploratoire de cette étude, la première étape consiste à voir dans quelle mesure les conditions de dépôt exploitées par T. Ohsaka et ses collaborateurs peuvent être adaptées au cas du NiTi. A leur instar, nous avons donc utilisé un bain de travail à base de  $\text{TaCl}_5$  0.05 M (sel précurseur) et de  $\text{LiClO}_4$  1.0 M (électrolyte support) en milieu carbonate de propylène, préparé sous atmosphère inerte (boîte à gants sous Ar) à 25°C [353-356]. La cellule électrochimique se compose du substrat de NiTi (pré-traité) en tant qu'électrode de travail et d'une feuille de Pt en tant que pseudo-référence. Au terme de la procédure de dépôt, les échantillons sont rincés sous un flux d'acétone puis d'éthanol absolu avant d'être séchés sous Ar et stockés.

La réactivité de l'électrode de NiTi en milieu  $\text{TaCl}_5/\text{LiClO}_4/\text{PC}$  est décrite par le biais d'une courbe de voltammétrie cyclique (toujours mesurée sous atmosphère inerte) : le potentiel est balayé entre +0.3 et -2.0V/Pt pendant 16 cycles à 20 mV/s, ce qui représente une durée expérimentale d'environ 1 h (Figure 7.2).



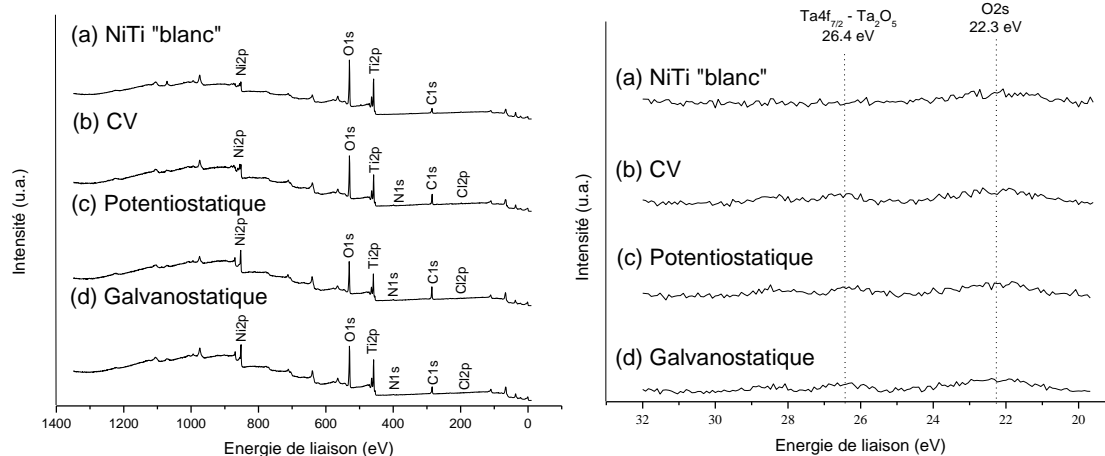
**Figure 7.2.** Courbe de voltammétrie cyclique d'un substrat de NiTi mesurée dans une solution  $\text{TaCl}_5$  0.05 M et de  $\text{LiClO}_4$  1.0 M en milieu carbonate de propylène. La mesure est effectuée à température ambiante (25°C) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

L'allure du premier cycle (en noir sur la courbe à la Figure 7.2) rend compte de deux vagues réductrices lors du balayage aller, l'une modérée jusqu'à -1.2 V/Pt, l'autre plus intense entre -1.2 et -2.0 V/Pt : cette réponse est indicatrice des phénomènes de réduction et de sorption de tantale en surface du NiTi. Les investigations similaires réalisées par T. Ohsaka sur des électrodes de carbone vitreux faisaient état d'un premier pic cathodique intense et défini aux alentours de -0.7 V (vs. Ag-Ag<sup>+</sup>) correspondant à la réduction réversible du Ta(+V) en Ta(0), puis d'un second pic vers -1.7 V lié au dépôt d'espèces TaO<sub>x</sub> en surface du substrat [356]. La raison pour laquelle ces signaux ne sont pas distinctement visualisés dans notre cas provient probablement de la moindre conductivité de l'électrode de NiTi (qui est, pour rappel, spontanément recouverte d'une couche d'oxydes passivante) par rapport au cas du GC. Quant au pic observé au balayage retour vers 0.0 V/Pt, il confirme la nature réversible de la réaction  $\text{Ta}(+\text{V}) \rightleftharpoons \text{Ta}(0)$  en révélant la réaction de (ré)oxydation du tantale au terme du (premier) cycle. Les balayages suivants (cycles 8 et 16 en rouge et en bleu, respectivement, sur la Figure 7.2) suivent les mêmes tendances, à ceci près que la valeur absolue de la densité de courant cathodique diminue d'environ 15-20% entre le premier cycle et les suivants : a priori, ceci s'explique par la croissance d'une couche faiblement conductrice de TaO<sub>x</sub> sur la surface du NiTi [356].

Par analogie avec les références issues de la littérature ainsi qu'avec les travaux correspondants réalisés en milieu liquide ionique [BMP]Tf<sub>2</sub>N (cf. chapitre IV), nous avons dès lors choisi d'investiguer trois protocoles expérimentaux de dépôt du tantale sur base d'une durée pratique de 1 h : cyclovoltammétrie (de +0.3 à -2.0 V/Pt), dépôt potentiostatique (avec un potentiel constant de -1.7 V/Pt) et dépôt galvanostatique (avec une densité de courant constante de -150 µA/cm<sup>2</sup>). Après un post-traitement sommaire (rinçage à l'acétone et à l'éthanol absolu, séchage sous Ar), les surfaces sont analysées au niveau de leur composition chimique et de leur morphologie par XPS et MEB.

D'emblée, les spectres généraux XPS (Figure 7.3) sont éloquents quant à l'efficacité du *process* : si les signaux caractéristiques du substrat de NiTi – Ni2p, Ti2p, O1s – sont clairement observés (en plus des pics C1s et N1s correspondants aux contaminations de surface), on ne peut en dire autant du Ta(4f), pour lequel seul un léger épaulement est perçu au niveau du spectre d'accumulation vers 26.4 eV (Figure 7.4). A l'inverse, la présence en surface d'une quantité non-négligeable (entre 3 et 8% en valeur absolue) de résidus chlorés est révélée par le signal caractéristique Cl2p, nettement visualisé autour des 200 eV. De toute évidence, ces espèces se montrent assez réactives vis-à-vis de l'élément nickel présent en surface du NiTi : les valeurs moyennes du rapport Ni/Ti (Table 7.1) passent en effet de 1.0 pour un substrat « blanc » à 0.5-0.6 après traitement électrochimique en milieu TaCl<sub>5</sub>/LiClO<sub>4</sub>/PC (que ce soit par CV, dépôt potentiostatique ou galvanostatique). Il semblerait donc que l'on assiste ici aussi à un phénomène d'abrasion locale du Ni par les entités halogénures (ici Cl<sup>-</sup>) contenues dans le bain expérimental à base de PC. Mais alors qu'il s'exerçait conjointement à l'EDP de Ta sur NiTi en milieu TaF<sub>5</sub>/LiF/[BMP]Tf<sub>2</sub>N (dans ce

cas avec des ions  $F^-$ , cf. Chapitre IV), il aurait cette fois lieu au détriment du dépôt électrochimique de  $Ta(O_x)$  en surface du NiTi.

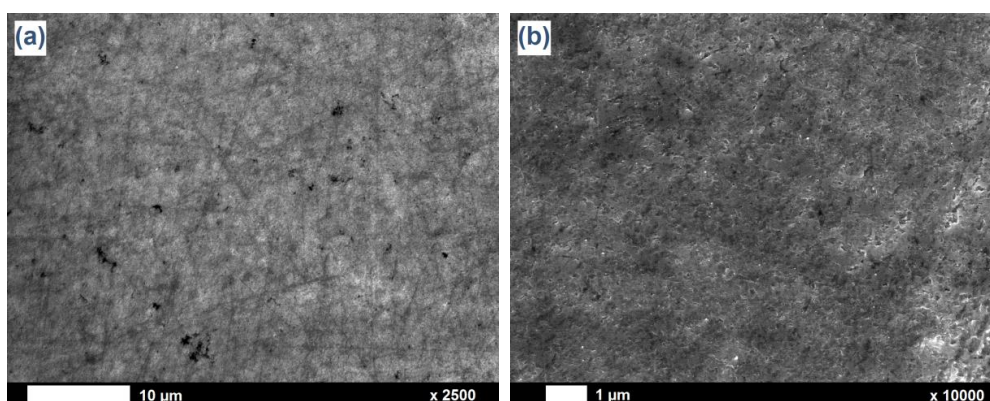


**Figures 7.3 (gauche) et 7.4 (droite).** Spectres XPS généraux et Ta4f d'échantillons de NiTi « blanc » (a) et soumis à un traitement électrochimique de type CV (b), potentiostatique (c) et galvanostatique (d) en milieu 0.05 M  $TaCl_5$  et 1.0 M  $LiClO_4$  dans PC.

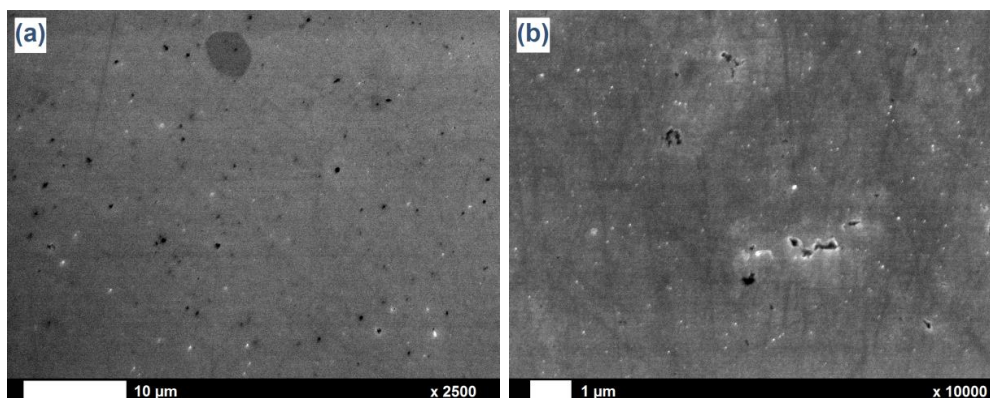
Echantillon	Ni/Ti	Ni/Ta
NiTi « blanc »	1.03	//
NiTi traité (milieu $TaCl_5/LiClO_4/PC$ )		
CV	0.57	66.30
Potentiostatique	0.52	42.24
Galvanostatique	0.57	133.82

**Table 7.1.** Rapports XPS Ni/Ti et Ni/Ta mesurés pour des échantillons de NiTi « blanc » et soumis à un traitement électrochimique en milieu 0.05 M  $TaCl_5$  et 1.0 M  $LiClO_4$  dans PC.

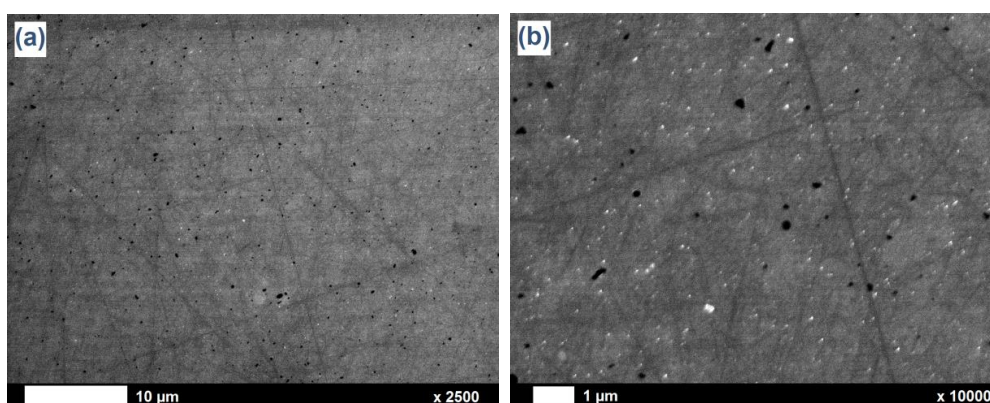
L'hypothèse d'une abrasion du Ni par les ions  $Cl^-$  paraît d'autant plus plausible au regard des images MEB enregistrées pour chacun des échantillons : des creux/trous nanométriques, résultant manifestement d'une érosion locale en surface, sont en effet observés plus ou moins fortement en fonction du traitement électrochimique effectué (CV, Figure 7.5 ; dépôt potentiostatique, Figure 7.6 ; dépôt galvanostatique, Figure 7.7).



**Figure 7.5.** Images MEB d'échantillons de NiTi soumis à un traitement électrochimique de type CV (de +0.3 à -2.0 V/Pt, 16 cycles) en milieu 0.05 M  $TaCl_5$  et 1.0 M  $LiClO_4$  dans PC.



**Figure 7.6.** Images MEB d'échantillons de NiTi soumis à un traitement électrochimique de type potentiostatique (-1.7 V/Pt, 1 h) en milieu 0.05 M  $\text{TaCl}_5$  et 1.0 M  $\text{LiClO}_4$  dans PC.



**Figure 7.7.** Images MEB d'échantillons de NiTi soumis à un traitement électrochimique de type galvanostatique ( $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1 h) en milieu 0.05 M  $\text{TaCl}_5$  et 1.0 M  $\text{LiClO}_4$  dans PC.

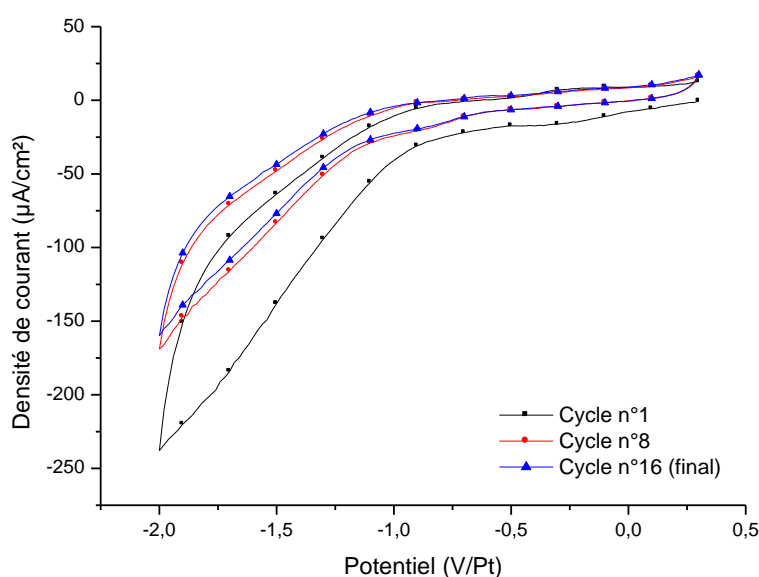
Ces premiers essais sur NiTi ne s'étant pas révélés particulièrement concluants, nous nous sommes tournés vers des plateformes préalablement modifiées par un dépôt électrophorétique de nanotubes de carbones (cf. Chapitre VI), dont la nature chimique et la réactivité se rapprochent des substrats « références » à base de carbone vitreux.

### **7.3. Dépôt électrochimique d'oxyde de tantale sur NiTi/MWCNTs en milieu carbonate de propylène**

Les deux types de MWCNTs étudiés dans le cas d'une EDP en milieu liquide ionique (cf. Chapitre VI) sont repris ici : les uns ont été « classiquement » oxydés par un traitement en milieu aqueux  $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$  (o-MWCNTs), tandis que les autres sont porteurs de fonctions « phosphonates » générées par le biais d'une « réaction diazonium » avec le diéthyl 4-aminobenzylphosphonate ( $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$ ). Les conditions optimales mises au point pour le protocole d'EDP ont été conservées : un champ électrique de +40 V/Pt (ou +25 V/Pt) est appliqué pendant 1 min à température ambiante pour permettre le dépôt des o-MWCNTs (ou  $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$ ) en surface ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) du NiTi, à raison d'une concentration en solution de 0.55 mg/mL (ou 0.18 mg/mL) ; le post-traitement thermique ( $120^\circ\text{C}$ , 5 h) est également maintenu.

### 7.3.1. Nanotubes oxydés (o-MWCNTs)

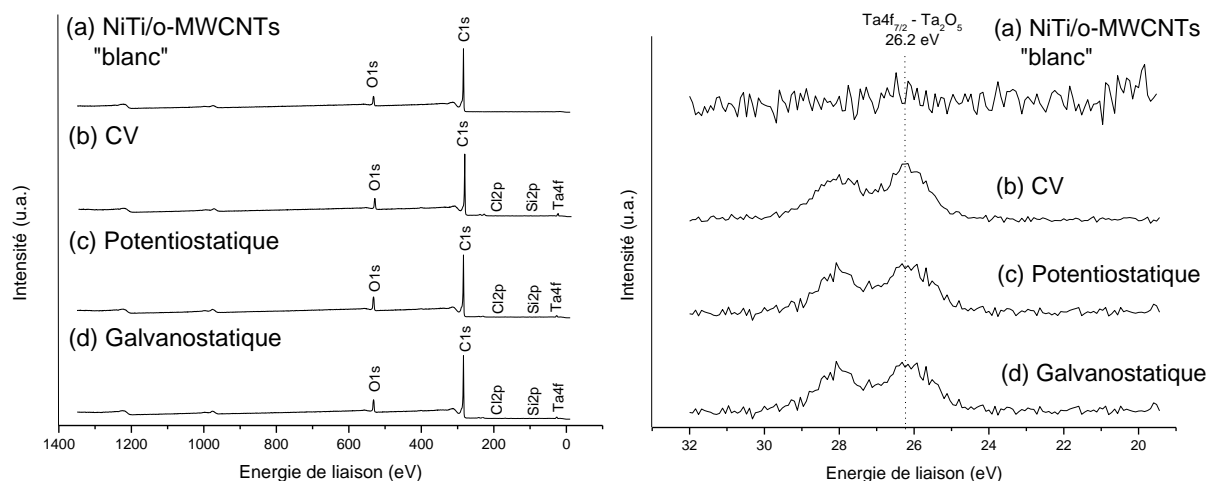
Similairement au cas du NiTi seul, la réponse en CV du substrat NiTi/o-MWCNTs (Figure 7.8) montre les deux vagues réductrices caractéristiques de la réactivité du tantale en surface de l'électrode. Comme précédemment, la densité de courant globale diminue entre le premier cycle et les suivants (à raison de 30-35%) : la surface deviendrait donc de moins en moins conductrice au fur et à mesure des balayages de par le dépôt d'espèces  $TaO_x$ . La présence des (o-)MWCNTs influence en outre la valeur du potentiel « de transition », établie à environ -0.9 V/Pt contre -1.2 V/Pt dans le cas du NiTi, ce qui témoigne vraisemblablement d'une interface plus réactive. A noter, enfin, qu'aucun pic anodique n'est observé lors du balayage retour, indiquant de fait le caractère irréversible de la réduction de  $Ta(+V)$  dans la présente situation.



**Figure 7.8.** Courbe de voltammétrie cyclique d'un substrat de NiTi/o-MWCNTs mesurée dans une solution  $TaCl_5$  0.05 M et de  $LiClO_4$  1.0 M en milieu carbonate de propylène. La mesure est effectuée à température ambiante (25°C) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

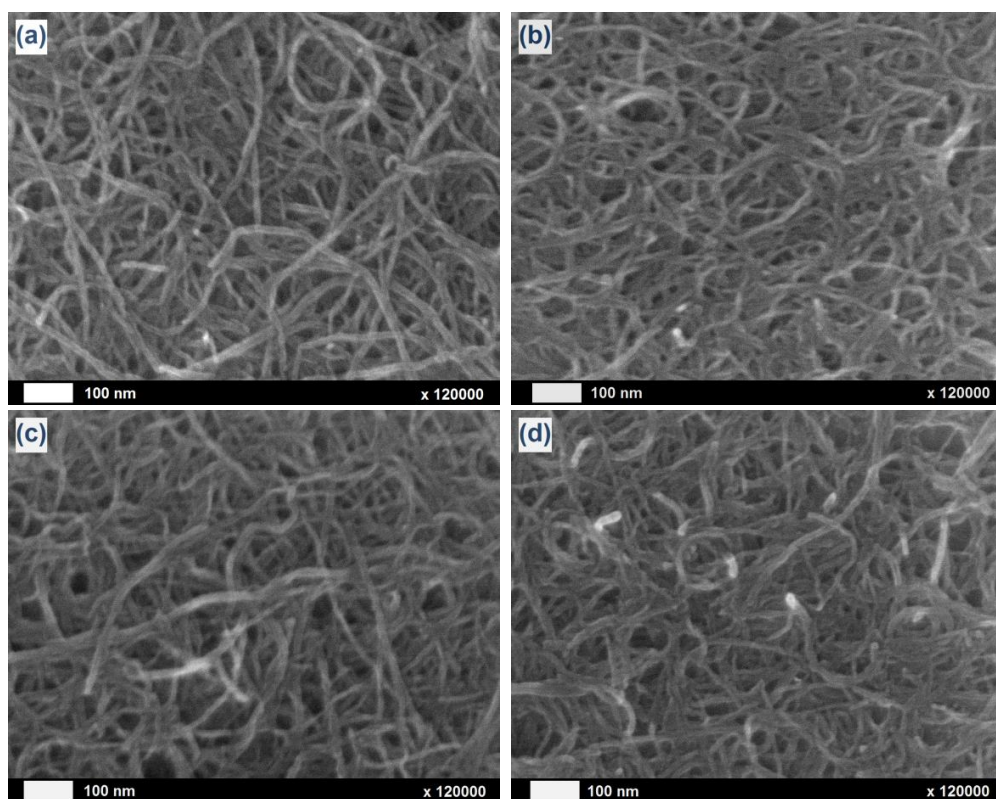
Une première analyse de l'efficacité relative des trois modes d'EDP – CV (16 cycles entre +0.3 et -2.0 V/Pt), potentiostatique (-1.7 V/Pt pendant 1 h) et galvanostatique (-200  $\mu A/cm^2$  pendant 1 h) – est une nouvelle fois menée à l'aide de mesures XPS. Comme attendu, les o-MWCNTs (identifiés par les signaux C1s et O1s sur les spectres généraux, Figure 7.9) se montrent un peu plus « réceptifs » vis-à-vis du Ta. Néanmoins, si le doublet caractéristique du niveau de cœur  $Ta4f$  est à chaque fois clairement distingué ( $Ta_2O_5$  à 26.2 eV ; Figure 7.10), les valeurs expérimentales des rapports élémentaires  $Ta/C = C_{MWCNTs}$  s'avèrent relativement faibles (0.004-0.005, ce qui représente une quantité 200 fois moins importante par rapport à la situation « liquide ionique »). La contamination chlorée se montre également nettement moindre (moins de 1% en valeur absolue pour la réponse en Cl2p).





**Figures 7.9 (gauche) et 7.10 (droite).** Spectres XPS généraux et Ta4f d'échantillons de NiTi/o-MWCNTs « blanc » (a) et soumis à un traitement électrochimique de type CV (b), potentiostatique (c) et galvanostatique (d) en milieu 0.05 M  $\text{TaCl}_5$  et 1.0 M  $\text{LiClO}_4$  dans PC.

Au final, la quantité de Ta déposée en surface des nanotubes peut être considérée comme infime et extrêmement superficielle, comme le confirment les images MEB enregistrées pour chacun des substrats : aucune distinction morphologique évidente n'est notée entre les o-MWCNTs non-modifiés (Figure 7.11a) et les o-MWCNTs confrontés aux différents traitements électrochimiques (Figure 7.11b-d).

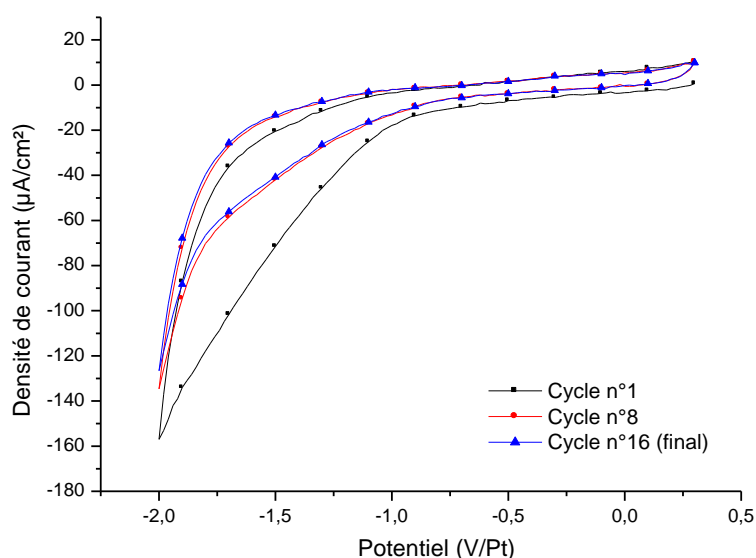


**Figure 7.11.** Images MEB d'échantillons de NiTi/o-MWCNTs « blanc » (a) et soumis à un traitement électrochimique de type CV (b), potentiostatique (c) et galvanostatique (d) en milieu 0.05 M  $\text{TaCl}_5$  et 1.0 M  $\text{LiClO}_4$  dans PC.

### 7.3.2. Nanotubes modifiés « phosphonates » ( $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$ )

Au vu de l'augmentation de réactivité apportée par les o-MWCNTs, la perspective d'une exploitation des  $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$ , dont la forte affinité pour le Ta n'est plus à démontrer, présente un intérêt fondamental certain. Reste à voir si l'impact bénéfique sur l'enrobage des nanotubes relevé dans le cas d'une EDP en milieu  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  est également retrouvée ici avec le PC.

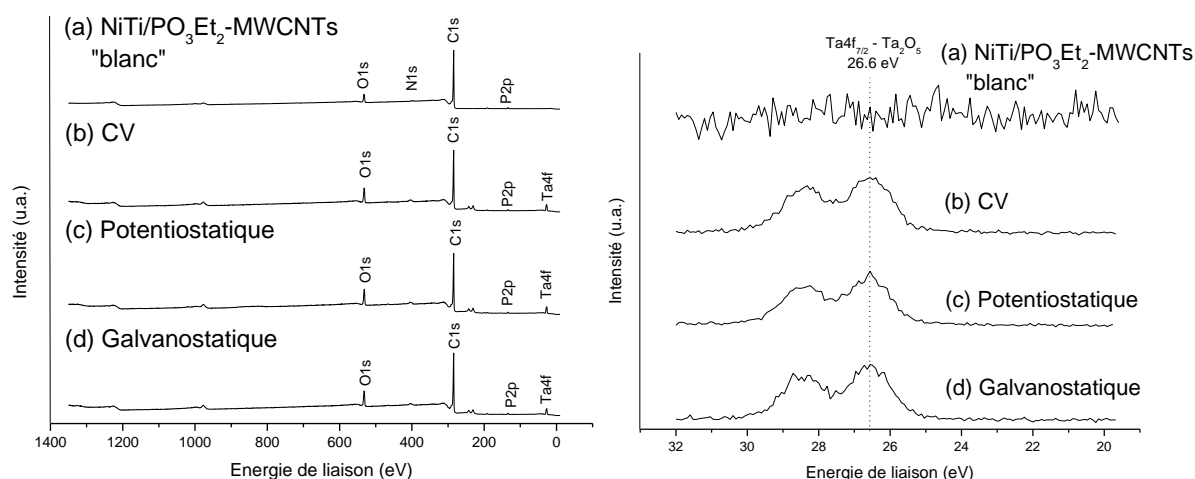
La première analyse par CV n'indique pas de grande différence avec la situation précédente : les deux vagues réductrices sont toujours observées avant et après un potentiel « transitoire » de -0.9 V/Pt (Figure 7.12), tout comme l'est la diminution de la densité de courant globale au fur et à mesure des cycles de balayage (de l'ordre de 50%).



**Figure 7.12.** Courbe de voltammétrie cyclique d'un substrat de  $\text{NiTi/PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$  mesurée dans une solution  $\text{TaCl}_5$  0.05 M et de  $\text{LiClO}_4$  1.0 M en milieu carbonate de propylène. La mesure est effectuée à température ambiante (25°C) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

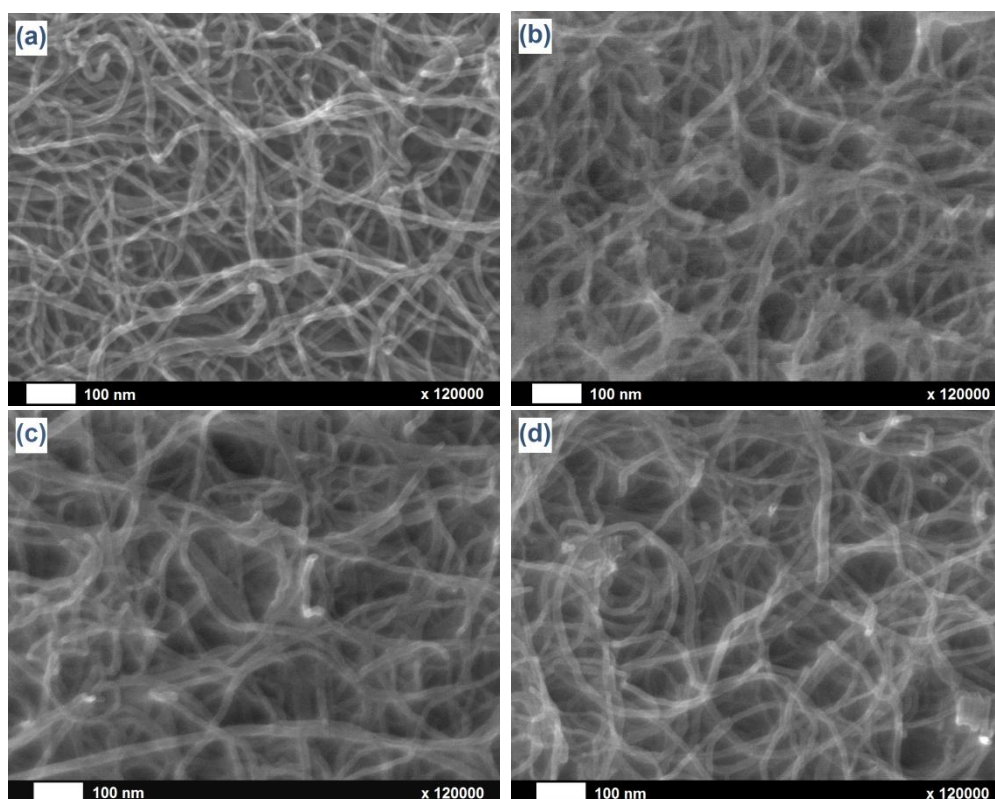
Les spectres généraux XPS (Figure 7.13) correspondant aux trois conditions électrochimiques de dépôt – CV (16 cycles entre +0.3 et -2.0 V/Pt), potentiostatique (-1.7 V/Pt pendant 1 h) et galvanostatique ( $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pendant 1 h) – permettent d'identifier les éléments liés aux  $\text{PO}_3\text{Et}_2\text{-MWCNTs}$  (signaux C1s, O1s et P2p) ainsi qu'à un adsorbat de Ta (signal Ta4f,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  à 26.6 eV ; Figure 7.14) quantitativement plus important : les rapports  $\text{Ta}/\text{C}=\text{C}_{\text{MWCNTs}}$  atteignent cette fois des valeurs de l'ordre de 0.02, soit 5 fois plus qu'avec les o-MWCNTs mais toujours 40 fois moins que dans le cas du liquide ionique. L'analyse fait également état de l'absence totale de résidus Cl en extrême surface des échantillons. Tous ces éléments semblent indiquer la plus grande capacité participative des fonctions phosphonates vis-à-vis du processus de réduction du Ta en milieu PC et du dépôt résultant d'espèces  $\text{TaO}_x$ . Néanmoins, les tendances qualitatives et quantitatives restent de toute évidence fortement éloignées des résultats obtenus par T. Ohsaka sur des électrodes de carbone vitreux [354-356].





**Figures 7.13 (gauche) et 7.14 (droite).** Spectres XPS généraux et Ta4f d'échantillons de NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs « blanc » (a) et soumis à un traitement électrochimique de type CV (b), potentiostatique (c) et galvanostatique (d) en milieu 0.05 M TaCl<sub>5</sub> et 1.0 M LiClO<sub>4</sub> dans PC.

Cette (légère) évolution en termes de composition chimique n'a toutefois pas pu se traduire en termes de morphologie sur base des observations MEB (Figure 7.15a-d). Comme avec les o-MWCNTs, aucune tendance au recouvrement compact des PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs par une couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'est à signaler. Tout au plus un faible enrobage inhomogène est-il observé à certains endroits, mais de manière fort peu reproductible et non-représentative.



**Figure 7.15.** Images MEB d'échantillons de NiTi/PO<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>-MWCNTs « blanc » (a) et soumis à un traitement électrochimique de type CV (b), potentiostatique (c) et galvanostatique (d) en milieu 0.05 M TaCl<sub>5</sub> et 1.0 M LiClO<sub>4</sub> dans PC.

## 7.4. Synthèse

Un premier essai de dépôt électrochimique d'oxyde de tantale sur plateformes à base de Nitinol en milieu carbonate de propylène a donc été mené dans le cadre de ce travail. Parallèlement aux précédents acquis, aussi bien des substrats « natifs » que des échantillons recouverts de dépôts électrophorétiques de nanotubes de carbone (oxydés ou modifiés « phosphonates ») ont été envisagés. Malheureusement, aucune des conditions expérimentales testées n'a abouti au final à la formation d'un revêtement homogène et compact d'espèces de type  $TaO_x$  sur les surfaces, que ce soit sous la forme d'une couche dense et massive ou en tant qu'enrobage sur la paroi externe des MWCNTs. De manière globale, ceci peut s'expliquer par le trop grand écart en termes de réactivité et de capacité d'interaction entre les substrats considérés ici et les électrodes de carbone vitreux utilisées dans les travaux « références » issus de la littérature. A noter par ailleurs qu'il n'a pas été possible d'établir de distinction compositionnelle ou morphologique majeure à partir des différentes techniques électrochimiques exploitées (régimes CV, potentiostatique ou galvanostatique).

D'un point de vue plus pragmatique, si cette méthodologie présente des intérêts non-négligeables en matière d'innovation fondamentale et de rentabilité technico-économique (plus grande applicabilité, moindre coût, ...), elle ne se révèle pas concluante en l'état en tant qu'alternative sérieuse à l'EDP de Ta en milieu liquide ionique. Dans l'attente d'éventuelles améliorations, elle permet malgré tout d'établir et de confirmer par l'absurde l'efficacité sans équivoque de cette dernière, ce qui constitue déjà un résultat en soi.

# Chapitre VIII

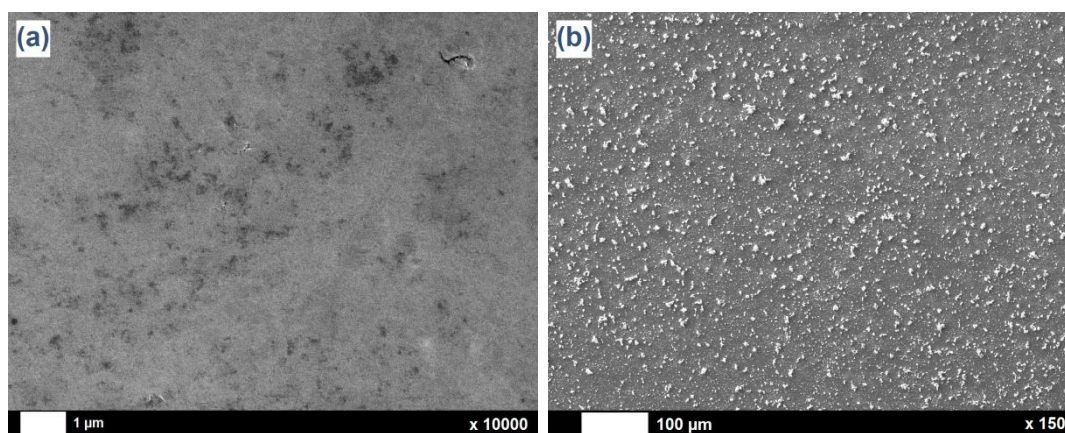
## Conclusions et perspectives

---

*Les résultats marquants acquis à l'occasion de ce travail de thèse et les principales perspectives qui en découlent sont rappelés et résumés dans cette dernière partie.*

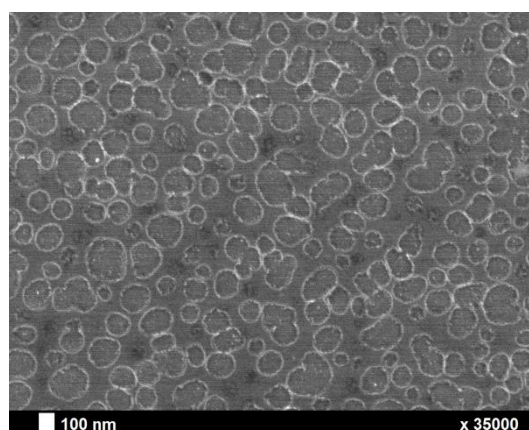
Ce travail de thèse s’est intéressé aux matériaux métalliques à base de titane pour une application biomédicale à plus ou moins long terme dans le domaine des implants orthopédiques. Comme on l’a vu, le **titane** (Ti) présente des caractéristiques notables sur les plans mécanique – solidité, stabilité, malléabilité – et biochimique, avec entre autres de très bonnes aptitudes de résistance à la corrosion et de biocompatibilité. Le cas particulier de l’alliage nickel-titane appelé « **Nitinol** » (NiTi) fait en outre état de propriétés mécaniques massives littéralement extraordinaires, à savoir un effet mémoire de forme (simple et double), un caractère superélastique et une capacité d’amortissement des chocs ; celles-ci s’avèrent extrêmement intéressantes dans l’optique de prothèses osseuses dynamiques (articulations, ligaments, tendons). Toutefois, les limitations engendrées par la présence d’éléments d’alliage particulièrement toxiques – Ni dans le cas du Nitinol – ou par la relative faiblesse des aptitudes ostéoinductrices et ostéoconductrices de ces surfaces imposent un recours à des traitements physico-chimiques de modification de celles-ci.

La première approche envisagée à cette occasion consistait à recouvrir le matériau plateforme Ti ou NiTi d’une fine couche unitaire d’oxyde de **tantale**  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , dont les excellentes dispositions en termes d’effet passivant, de radiopacité, d’inertie biochimique et de bioactivité osseuse ne sont plus à démontrer. Parmi les méthodologies expérimentales exploitables à cette fin, la méthode **sol-gel**, utilisée depuis de nombreuses années (notamment au laboratoire CES) pour sa facilité et son adaptabilité pratiques, a confirmé ses bonnes propensions en la matière (Chapitres II-III). Les revêtements correspondants ont été réalisés sur Ti soit par *dip coating* sans intervention extérieure (méthode « passive » ; Figure 8.1a), soit sous application d’un potentiel électrochimique permettant de catalyser les réactions d’hydrolyse, de condensation et de dépôt en surface du substrat (méthode « active » ; Figure 8.1b). Au final, ils ont tous démontré d’excellentes caractéristiques morphologiques (homogénéité, adhérence, compacité), compositionnelles (nature  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  confirmée, peu de contaminations) et fonctionnelles (bonne résistance à la corrosion, bioactivité confirmée par des tests de croissance *in vitro* d’hydroxyapatite).



**Figure 8.1.** Images MEB de revêtements uniformes de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  générés sur Ti par dépôt sol-gel « passif » (a) et par dépôt sol-gel électro-assisté (b).

Une autre procédure nous a permis, avec succès, de générer un film (ultra)mince de Ta sur des plateformes métalliques : il s'agit de l'**électrodéposition**. Basée sur une réaction d'électroréduction du Ta(+V) en Ta(0), cette méthode a pour particularité d'être réalisée ici en milieu **liquide ionique** (1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ou [BMP]Tf<sub>2</sub>N), permettant notamment d'exploiter à conditions ambiantes une plus large fenêtre électrochimique. Dans le cas particulier de substrats de NiTi, nous avons pu mettre en évidence (Chapitre IV), après optimisation des différents paramètres expérimentaux, la formation d'électrodépôts spontanément et intrinsèquement nanostructurés selon un réseau aléatoire de pores circulaires présentant un diamètre moyen de 120 nm (Figure 8.2). Si leur génération dans des conditions expérimentales « douces » (régime cathodique, faible densité de courant, concentrations minimales en espèces fluorées) constitue en soi un résultat fondamental particulièrement probant, ils trouvent en outre un intérêt appliqué considérable en matière de biocompatibilité et de bioactivité. Ainsi, ces structures seraient potentiellement capables de favoriser et de consolider les interactions (bio)mécaniques entre la surface du futur implant et la matrice osseuse hôte (par « effet Velcro »), mais pourraient également servir de sites préférentiels pour la nucléation de cristaux d'hydroxyapatite et pour l'ancrage et la colonisation en surface des différentes cellules osseuses (ostéoblastes, ostéoclastes).



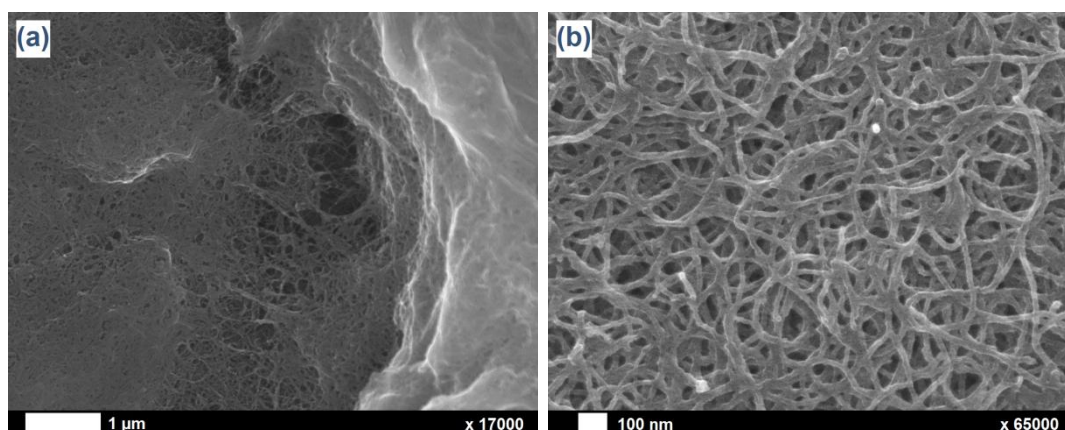
**Figure 8.2.** Image MEB d'un revêtement uniforme de Ta généré sur NiTi par électrodéposition en milieu liquide ionique [BMP]Tf<sub>2</sub>N.

Le renforcement de l'effet barrière et du caractère fonctionnel des interfaces a été poursuivi à travers une étape d'**auto-assemblage d'acides organophosphoniques** R(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mono- (acide *n*-dodécylphosphonique ou C<sub>12</sub>P) et multifonctionnels (acide amino-triméthylène phosphonique ou ATMP) sur les substrats de NiTi recouverts ou non d'électrodépôts de Ta (Chapitre V). Par le biais de diverses caractérisations de surfaces, notamment électrochimiques (avec l'exploitation spécifique de la microscopie électrochimique à balayage ou SECM), nous avons investigué de manière approfondie les différents phénomènes de transport de charge et de matière entre le matériau électrode et la solution électrolytique afin d'authentifier et d'évaluer l'impact des couches surfaciques successives. A cet égard, une combinaison des revêtements Ta et R(PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> s'est montrée

plus concluante par rapport aux films individuels en matière de protection contre la corrosion et de bioactivité osseuse (croissance d'hydroxyapatite).

La deuxième approche majeure de cette étude visait à associer aux excellentes propriétés de surface du tantale celles non moins remarquables des **nanotubes de carbone** : de par leur exceptionnelle résistance mécanique et leur forte réactivité chimique, ceux-ci constituent des éléments renforts probants au sein d'une matrice de type  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Grâce aux connaissances conceptuelles et à la maîtrise pratique acquises ces dernières années par le laboratoire CES dans ces thématiques, nous avons pu concevoir et exploiter différentes voies de fonctionnalisation chimique de nanotubes multiparois (MWCNTs) dans le contexte de la préparation de couches **composites** avec le tantale. Au-delà des « classiques » traitements oxydants (en milieu acide concentré), des réactions visant à introduire des groupements de type phosphonique  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  et phosphonate  $-\text{PO}_3\text{Et}_2$  ont été appliquées aux MWCNTs (de manière originale) dans l'optique de renforcer spécifiquement les interactions avec les entités Ta présentes dans le milieu de travail.

Deux méthodologies expérimentales ont été envisagées pour concevoir ces revêtements Ta-MWCNTs. La première (Chapitre II) consiste « simplement » à inclure les MWCNTs fonctionnalisés dans la solution précurseur lors du dépôt sol-gel par *dip coating* (Figure 8.3a). Quant à la seconde (Chapitre VI), elle repose sur un co-dépôt électrochimique en deux étapes successives, d'abord à partir du dépôt électrophorétique (EPD) des MWCNTs puis de l'électrodéposition (EDP) sus-jacente de Ta en milieu liquide ionique (Figure 8.3b). Dans les deux cas, les traitements ont permis d'établir des interactions directes et fortes entre les nanotubes et le tantale au sein de la matrice composite, sous la forme de MWCNTs dispersés de manière uniforme et compacte en surface des substrats et enrobés d'une couche mince, lisse et homogène de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Comme attendu, l'incorporation dans le revêtement composite terminal de MWCNTs fonctionnalisés  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  ou  $-\text{PO}_3\text{Et}_2$  a abouti à de meilleurs résultats en termes d'homogénéité morphologique et de caractère fonctionnel.



**Figure 8.3.** Images MEB de revêtements composites  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /MWCNTs générés sur Ti par dépôt sol-gel « passif » (a) et sur NiTi par co-dépôt électrochimique EPD-EDP (b).



A noter enfin qu'une autre voie de dépôt électrochimique d'oxyde de tantale a été envisagée à travers l'exploitation d'un milieu de type **carbonate de propylène**. Ce solvant présente en effet des intérêts non-négligeables en termes de conductivité électrique, de viscosité et de coût par rapport aux liquides ioniques. Néanmoins, cette approche somme toute intéressante n'a pas permis en l'état d'obtenir un revêtement de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> digne de considération, que ce soit en surface du NiTi « natif » ou sur un « pré-dépôt » de MWCNTs obtenu par EPD (Chapitre VII). Cette alternative devra donc être explorée de manière plus poussée, même si elle permet déjà de démontrer « par l'absurde » l'efficacité et la rentabilité de la procédure réalisée en milieu [BMP]Tf<sub>2</sub>N.

Cette dernière conclusion établit tout naturellement la transition vers les nombreuses **perspectives** fondamentales et appliquées soulevées par les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail. S'il est bien évidemment fort difficile de se montrer exhaustif en pareille circonstance, trois thématiques principales semblent se dégager dans l'optique d'un approfondissement.

La première perspective se rapporte à la continuation et au développement des caractérisations relatives au comportement général des surfaces en milieu physiologique, d'abord *in vitro* puis *in vivo*. Les analyses propres à la biocompatibilité – intégration biomécanique, relargage éventuel d'espèces nocives, ... – et à la bioactivité osseuse – nucléation et croissance d'hydroxyapatite (spontanée [185] ou initiée par électrochimie [363, 364]), adhésion et prolifération d'ostéoblastes et d'ostéoclastes, cytotoxicité, ... [365] – devront donc être poursuivies et approfondies. Les propriétés d'adhérence et de stabilité mécanique des différents dépôts devront également être attestées de manière précise, en particulier dans le cas de substrats présentant des caractéristiques de mémoire de forme et de superélasticité. On pense ici notamment à des essais de résistance aux différentes contraintes mécaniques (traction, compression, cisaillement, torsion, flexion, ...), de cycles de fatigue ou de nanoindentation [366-368].

La deuxième perspective, de nature plus fondamentale, implique de poursuivre l'exploration des différentes pistes de recherche identifiées tout au long du manuscrit. A titre d'exemples, les protocoles expérimentaux relatifs aux dépôts sol-gel électro-assistés (Chapitre III) et aux dépôts électrochimiques en milieu carbonate de propylène (Chapitre VII) nécessitent de tout évidence un travail d'optimisation de leurs paramètres pratiques (mode de dépôt, solution de travail, température, durée, ...) plus fouillé. En ce qui concerne l'assemblage de molécules d'acides phosphoniques (Chapitre V), une approche intéressante réside dans l'exploitation d'un protocole de greffage électro-assisté : celui-ci, déjà envisagé et étudié il y a quelques années au sein du laboratoire CES dans le cadre particulier du greffage d'organothiols sur cuivre [110], a récemment été repris par le groupe de D. Mandler pour l'adsorption électrochimiquement activée d'organophosphoniques linéaires sur TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub> [369]. Le challenge pourrait donc se voir étendu au cas des molécules polyphosphoniques (ATMP) greffées sur du NiTi recouvert d'un électrodépôt nanostructuré de Ta.

Enfin, la troisième perspective vise à adapter à d'autres thématiques scientifiques et industrielles les principaux résultats obtenus ici – nanostructuration spontanée d'électrodépôts métalliques, méthodes « originales » de fonctionnalisation de nanotubes de carbone, ... Ainsi, les domaines relatifs aux senseurs (électrochimiques) [370-372], à la micro/nanoélectronique [143, 373] ou encore aux matériaux composites en général (composés ignifuges [374], renforts mécaniques pour la construction [375], textiles [49], ...) constituent quelques exemples d'applications porteuses et novatrices à même de trouver une résonance particulière dans ce travail.



# Annexes

---

*Les prochaines pages décrivent brièvement les différents protocoles « usuels » de préparation des échantillons, ainsi que les techniques de caractérisation exploitées tout au long de ce travail de thèse. La liste des matériels et produits chimiques utilisés est également reprise.*

## 1. Matériel chimique

- **Substrats** : nickel (plaques 10 x 15 x 1.0 mm, 99.99%, Goodfellow), Nitinol (plaques 20 x 10 x 0.3 mm, Ni 56% Ti balance, AMF), titane (plaques 10 x 15 x 1.0 mm, 99.6+%, Advent).
- **Solvants** : acétone (99+%, Chem-Lab), 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (99%, IoLiTec), carbonate de propylène (≥99%, Fluka), eau ultra-pure Milli-Q (18 MΩ cm), éthanol absolu (99.8%, VWR), hexane (≥95%, Sigma-Aldrich), méthanol (>99.0%, Sigma-Aldrich), 2-propanol (>99.5%, Sigma-Aldrich).
- **Réactifs et produits chimiques** : acide 4-aminobenzoïque (99%, Sigma-Aldrich), acide amino-triméthylène phosphonique (≥97.0%, Sigma-Aldrich), acide chloryhydrique (37% p.a., Chem-Lab), acide dodécylphosphonique (95%, Alfa Aesar), acide nitrique (65% p.a., Chem-Lab), acide perchlorique (60% p.a., Chem-Lab), acide sulfurique (95-97%, Chem-Lab), butoxyde de tantale (98%, Sigma-Aldrich), chlorure de calcium dihydraté (99.5%, Merck), chlorure de magnésium hexahydraté (99%, Acros), chlorure de potassium (≥99.0%, Sigma-Aldrich), chlorure de sodium (99.5%, Acros), chlorure de tantale (99.99%, Acros), chlorure de thionyle (97%, Sigma-Aldrich), diéthyl 4-aminobenzylphosphonate (99%, ABCR), fluorure de lithium (≥99%, Sigma-Aldrich), fluorure de tantale (98%, Sigma-Aldrich), hydrogénocarbonate de sodium (99+%, Acros), hydrogénophosphate de potassium trihydraté (99+%, Acros), hydroxyde de sodium (98.5%, Acros), nitrite de sodium (≥99.0%, Sigma-Aldrich), perchlorate de lithium (99+%, Acros), permanganate de potassium (>99%, Fluka), sulfate de sodium (99%, Janssen Chimica), trishydroxyméthylaminométhane (99.8%, Acros), tris(triméthylsilyl)phosphite (95%, Sigma-Aldrich).

## 2. Techniques et protocoles de préparation d'échantillons

### 2.1. Polissage mécanique

Les substrats métalliques sont mécaniquement polis (polisseuses Buehler Phoenix 4000 ou EcoMet 300/AutoMet 250) à l'aide de papiers de carbure de silicium (successivement P800 et P1200 ; Struers) puis de trois suspensions diamantées de granulométries variables (successivement 9, 3 et 1 µm ; Struers).

Classiquement, les étapes de polissage mécanique sont suivies d'un rinçage sous sonication des échantillons à l'éthanol absolu durant 15 min, puis d'un séchage sous azote.

### 2.2. Traitement UV-ozone

Un traitement à l'UV-ozone (appareil Jelight UVO-Cleaner 42-220) des substrats métalliques a pour but principal d'éliminer les contaminations spontanément adsorbées en surface lors de l'exposition à l'air ambiant. A l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse

pression, on produit une irradiation UV à deux longueurs d'onde différentes : 184.9 et 253.7 nm. La première permet la dissociation de l'oxygène atmosphérique  $O_2$  en oxygène atomique et la formation d'ozone  $O_3$ , tandis que la seconde est directement adsorbée par l'ozone et la majorité des hydrocarbures présents. Ceux-ci acquièrent dès lors un état excité et forment, après réaction avec l'ozone et l'oxygène atomique, des composés plus petits et plus volatils (ions, radicaux libres, molécules excitées ou neutres). A noter que ce procédé entraîne également l'oxydation superficielle des substrats à travers un renforcement de la couche d'oxyde(s) métallique(s) présente en surface [376].

Le traitement UV-ozone (30 min) est généralement suivi d'un rinçage sous sonication des échantillons à l'éthanol absolu durant 15 min, suivi d'un séchage sous azote.

### 2.3. Chauffage par induction magnétique

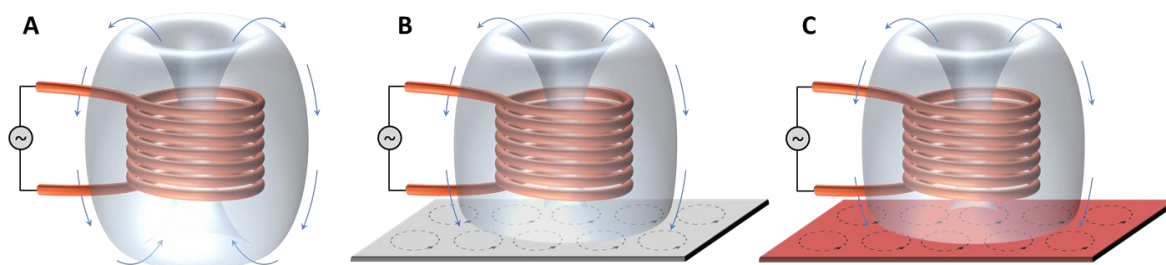
En toute généralité, le chauffage d'un substrat électriquement conducteur par induction repose sur l'exploitation d'un champ magnétique variable dans le temps, sur base de la relation de Faraday-Lenz. Celle-ci stipule que la force électromagnétique  $E$  induite dans un circuit électrique fermé, typiquement une bobine (ou solénoïde), est directement proportionnelle à la variation du champ magnétique  $\Phi_B$  au cours du temps :

$$E = -\frac{d\Phi_B}{dt} \quad (A.1)$$

Le champ magnétique alternatif produit (Figure A.1a), de même fréquence que celle du courant alternatif parcourant le solénoïde, va générer pendant un temps  $t$  des courants induits locaux (courants de Foucault) d'intensité  $I$  (Figure A.1b). Un substrat conducteur de résistance  $R$  placé à l'intérieur du solénoïde pourra ainsi être chauffé (énergie  $W$ ) par effet Joule (Figure A.1c) :

$$W = RI^2t \quad (A.2)$$

Le phénomène d'induction magnétique permet donc un chauffage sans contact ni solution intermédiaire, de manière locale et concentrée sur une zone spécifique du matériau [377].



**Figure A.1.** Schéma de principe du chauffage par induction magnétique [30] : génération d'un champ magnétique variable dans le temps (A), induction de courants de Foucault dans le substrat (B) et production de chaleur par effet Joule (C).

Les manipulations impliquant un chauffage par induction magnétique sont réalisées au moyen d'un appareil Ambrell EasyHeat, sur base d'une puissance de sortie de 730 W et d'une fréquence de 198 kHz. Le solénoïde utilisé est constitué de 7 spires et présente un diamètre interne de 9 cm. Les substrats sont disposés en son centre avec leur face plane placée perpendiculairement à l'axe des spires. La mesure de la température en cours d'expérience est assurée par le biais de thermocouples de type K soudés au centre de la surface des échantillons et reliés à un multimètre/système d'acquisition Keithley 2700.

#### **2.4. Test d'adhérence mécanique (*peeling test*)**

L'adhérence mécanique de couches organiques et/ou inorganiques minces (épaisseur < 60  $\mu\text{m}$ ) présentes à la surface de substrats métalliques peut être établie sur base du protocole ASTM D3359 sommairement décrit ci-après [378]. L'échantillon est d'abord griffé à l'aide d'un peigne métallique de manière à former un quadrillage strié sur la surface (espacement  $\sim 1\text{ mm}$  ; Braive Instruments). Un ruban adhésif normalisé (Elcometer 142) est ensuite apposé sur la surface entaillée, puis arraché sous un angle spécifique. Une analyse en microscopie électronique à balayage permet alors d'évaluer l'adhérence qualitative des revêtements.

#### **2.5. Test de solubilité des nanotubes de carbone**

La qualité de la solubilisation (ou dispersion) des nanotubes de carbone (bruts ou modifiés) est évaluée en dispersant une faible quantité ( $\sim 1\text{ mg}$ ) dans 1.0 mL du solvant considéré au moyen d'une tête de sonication (processeur à ultrasons Hielscher UP200S). La suspension résultante est centrifugée pendant 30 min à 3000 tr/min (centrifugeuse Thermo Fischer Jouan B4i). Une simple observation à l'œil nu de l'échantillon établit la solubilité (ou non) des nanotubes dans le solvant sélectionné [340, 379].

### **3. Techniques de caractérisation**

#### **3.1. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)**

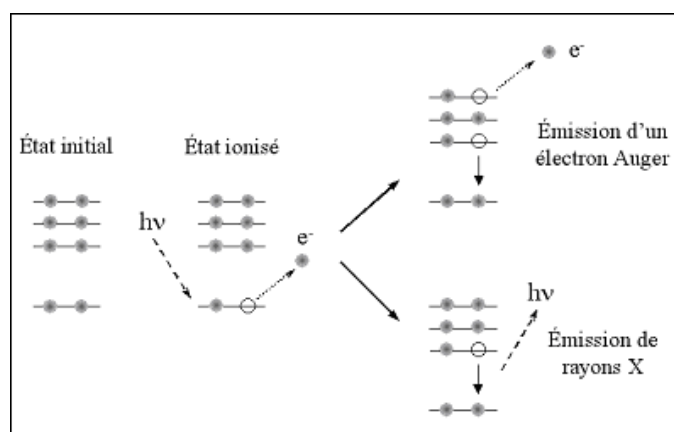
La spectroscopie électronique XPS (pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est une technique physique d'analyse chimique largement reconnue et exploitée pour l'étude de la composition élémentaire (hydrogène et hélium exceptés) de l'extrême surface d'un grand nombre de matériaux [222, 380, 381].

Le principe de l'analyse repose sur l'irradiation de la surface de l'échantillon par un faisceau de rayons X, traditionnellement produit par le bombardement électronique d'une anode d'aluminium et rendu monochromatique à l'aide d'un cristal de quartz : seule la raie  $K\alpha$  de l'aluminium, dont l'énergie vaut 1486.6 eV, est conservée. Ce rayonnement X d'énergie  $h\nu$  ( $h$  est la constante de Planck et vaut  $6.63 \times 10^{-34}\text{ m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\nu$  la fréquence de la radiation X) provoque l'ionisation des atomes présents en surface et l'éjection de photoélectrons (effet photoélectrique) avec une énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  mesurée par le

spectromètre. Celle-ci est égale, au travail d'extraction de l'électron du solide  $\Phi$  près, à la différence entre l'énergie incidente  $h\nu$  et l'énergie de liaison de l'électron au sein de l'atome  $E_i$ , qui correspond elle-même à la différence entre les énergies des états final  $E_f$  et initial  $E_i$  de l'atome. L'équation de base de la spectroscopie XPS est donc :

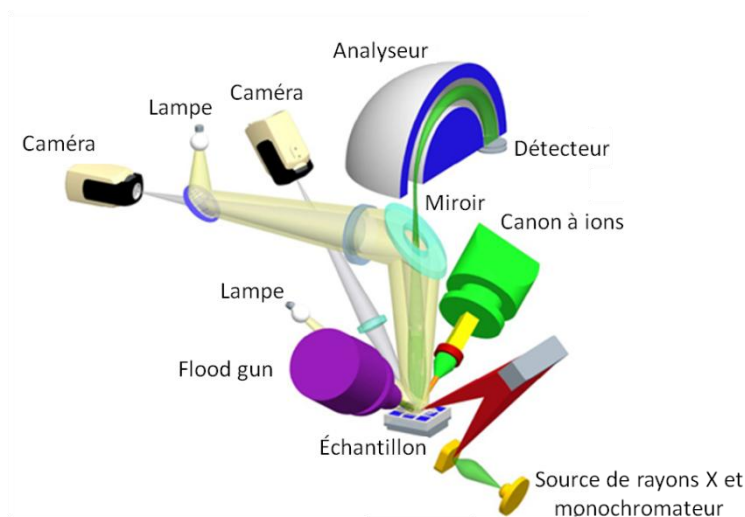
$$E_l = E_f - E_i = h\nu - E_{cin} - \Phi \quad (A.3)$$

Suite à l'éjection d'un de ses photoélectrons, l'atome émetteur se trouve dans un état excité (Figure A.2). En résultent des phénomènes de désexcitation, soit par fluorescence (émission d'un rayon X), soit par émission Auger (éjection d'un électron d'une couche de valence pendant le processus de relaxation). L'atome retrouve finalement son état neutre grâce à un apport d'électrons via la mise à la terre. La probabilité d'observer ces phénomènes varie avec le numéro atomique  $Z$  : les éléments légers (faible  $Z$ ) produisent le plus d'électrons Auger, alors que les éléments lourds ( $Z$  élevé) émettent surtout des photons X.



**Figure A.2.** Représentation schématique des phénomènes d'excitation atomique par irradiation (avec émission de photoélectrons) et de désexcitation (émission Auger, fluorescence) [382].

Un appareillage XPS classique est donc constitué d'une source de rayons X (anode d'aluminium) et d'un monochromateur (quartz), d'un support pour accueillir l'échantillon et d'un analyseur/détecteur qui détermine les énergies cinétiques des photoélectrons émis. L'ensemble de la chambre d'analyse est maintenue sous ultra-haut vide (UHV,  $< 10^{-9}$  mbar) afin d'éviter les contaminations atmosphériques de la surface et d'augmenter le libre parcours moyen des particules entre la source, l'échantillon et l'analyseur/détecteur. Un canon à ions d'argon (pour décaper chimiquement la surface) et un *flood gun* (compensateur de charge pour substrats isolants) complètent habituellement le dispositif (Figure A.3).



**Figure A.3.** Représentation schématique d'un spectromètre XPS [30, 383].

Si, en toute généralité, les rayons X peuvent pénétrer la matière en profondeur (plusieurs centaines de nm), les photoélectrons éjectés sont détectés de manière limitée vu le grand nombre de chocs inélastiques au contact des autres atomes, diminuant *de facto* leur libre parcours moyen dans le matériau. La sensibilité de détection est dès lors restreinte aux 2 à 10 premiers nm de la surface, selon l'angle du faisceau incident.

Les signaux visualisés sur un spectre XPS proviennent donc de l'ionisation des niveaux de valence (0-30 eV), décrivant la structure électronique des liaisons chimiques, et des niveaux de cœur (> 30 eV), permettant l'identification qualitative et quantitative des éléments. Dans ce dernier cas, les informations concernent aussi bien le type d'atome impliqué que son environnement chimique : si l'atome est placé dans un voisinage électronégatif, ayant tendance à céder ses électrons de valence, les électrons de cœur tendent à se rapprocher du noyau et à voir leur énergie de liaison augmenter, et *vice versa* (notion de déplacement chimique).

D'un point de vue quantitatif, la relation entre l'intensité  $I$  d'une raie XPS et le nombre d'atomes émetteurs d'un élément donné est définie comme telle :

$$I = NK\sigma\lambda AT = NF \quad (\text{A.4})$$

où  $N$  est le nombre d'atomes émetteurs par unité de volume,  $K$  une constante de proportionnalité,  $\sigma$  la section efficace de photoionisation,  $\lambda$  le libre parcours moyen des photoélectrons,  $A$  l'aire de la surface analysée, et  $T$  est la fonction de transmission de l'analyseur (fraction des photoélectrons livrée au détecteur par l'analyseur). Le produit  $K\sigma\lambda AT$  détermine le facteur de sensibilité ou facteur de Scofield  $F$ , propre à l'élément considéré. Vu la haute spécificité des différents termes et leur dépendance directe vis-à-vis des paramètres intrinsèques du spectromètre et de l'échantillon, une quantification élémentaire absolue est rarement établie en pratique. On préfère habituellement considérer une quantification relative à travers des rapports atomiques, soit pour deux atomes A et B :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A F_A}{N_B F_B} \quad (\text{A.5})$$

Les spectromètres XPS utilisés dans le cadre de ce travail sont les modèles SS-X 100 (Surface Science Instruments) et K-alpha (Thermo Scientific) de la plateforme ELISE de l'Université de Namur (Dr. Pierre Louette). Les photoélectrons sont excités par la raie  $\text{AlK}\alpha$  monochromatique, collectés à un angle de  $55^\circ$  (SSX-100) ou  $90^\circ$  (K-alpha) par rapport à la surface, et détectés par un analyseur hémisphérique. Le traitement mathématique des pics est réalisé au moyen des logiciels WINSPEC, CasaXPS et/ou Thermo Advantage. Les spectres sont « fittés » au moyen d'une combinaison de profils Gaussien et Lorentzien. Les énergies de liaison des signaux obtenus sont calibrées par rapport à l'énergie de liaison de la raie du carbone  $\text{C1s}$  aliphatique, fixée conventionnellement à 285.0 eV. La position des pics correspondants est globalement constante d'un échantillon à l'autre ( $\pm 0.3$  eV).

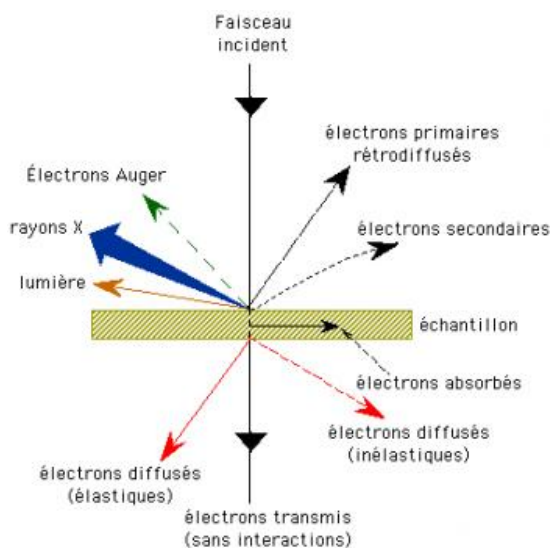
### **3.2. Microscopies électroniques à transmission (MET/TEM) et à balayage (MEB/SEM)**

Le développement de la microscopie électronique trouve son origine dans les limitations de résolution et de grossissement de la microscopie optique classique. Le principe de fonctionnement des deux techniques est globalement similaire, un faisceau concentré d'électrons tenant pour le microscope électronique le rôle de la lumière pour le microscope optique : la source permet d'éclairer la surface analysée et d'en produire une image magnifiée. La résolution, directement dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident, est ainsi de l'ordre du nanomètre en microscopie électronique.

Le faisceau d'électrons est émis par un filament de tungstène porté à haute température et accéléré à travers un canon à électrons grâce à l'application d'une différence de potentiel élevée. Il est ensuite concentré par le biais de lentilles électrostatiques et électromagnétiques, puis convergé en direction de la surface analysée. L'irradiation de l'échantillon par ces électrons primaires est à la base de différents types d'interactions (Figure A.4), que ce soit par transmission à travers un substrat mince (Microscopie Electronique à Transmission – MET, en anglais *Transmission Electron Microscopy* – TEM), ou par émission d'électrons secondaires à partir d'un substrat plus épais et massif. Dans ce cas, lorsque la surface analysée est balayée par le rayonnement incident (Microscopie Electronique à Balayage – MEB, en anglais *Scanning Electron Microscopy* – SEM), les électrons secondaires éjectés sont particulièrement sensibles à sa morphologie, permettant de générer une image topographique de la zone observée.

En fonction de la profondeur de pénétration du rayonnement électronique incident, d'autres particules et rayonnements sont émis (Figure A.4), en particulier les électrons Auger, les électrons rétrodiffusés (*backscattering*), et les rayons X. Ces derniers peuvent être spécifiquement détectés et analysés – analyse dispersive en énergie (EDX pour *Energy*

*Dispersive X-ray spectrometry*) – pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la nature chimique des atomes présents en surface [384, 385].



**Figure A.4.** Ensemble des radiations résultant de l'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon [385].

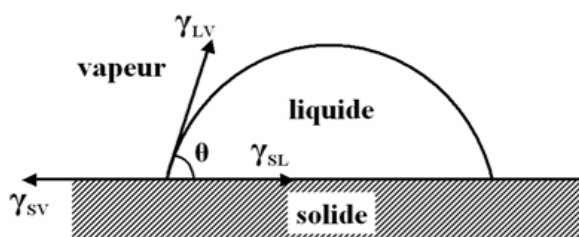
Les différentes analyses microscopiques sont effectuées au sein du Service de Microscopie Electronique de l'Université de Namur (M. Corry Charlier) au moyen des appareils Phillips Tecnai 10 (MET) et JEOL 7500F (MEB), ce dernier étant équipé d'un analyseur EDX.

### 3.3. Mesure d'angles de contact

La mouillabilité d'une surface, soit la capacité d'un liquide à s'étaler (ou non) sur celle-ci, peut être évaluée par la mesure d'un angle de contact  $\vartheta$ , défini comme l'angle formé par cette surface avec la tangente à une goutte de liquide déposée (Figure A.5). D'un point de vue thermodynamique, l'angle de contact témoigne du comportement à l'état d'équilibre (après étalement) des forces à l'interface entre phases solide, liquide et gazeuse, régi par l'équation de Young (valable pour une surface totalement plane) :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{A.6})$$

où  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  représentent les tensions de surface liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide, respectivement.



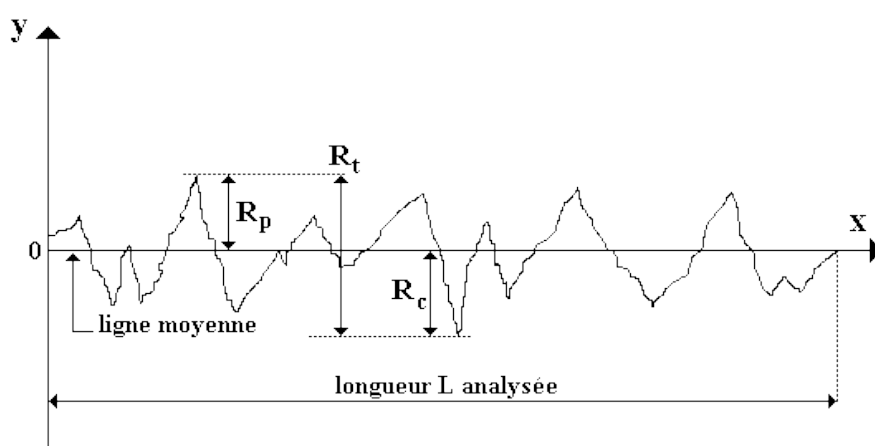
**Figure A.5.** Représentation schématique d'un angle de contact  $\vartheta$  [386].



Avec l'eau comme liquide mouillant, on considère qu'une surface est totalement mouillée pour un angle de contact  $\vartheta = 0$  (cas théorique idéal), hydrophile pour  $\vartheta < 90^\circ$ , hydrophobe pour  $\vartheta > 90^\circ$ , et totalement hydrophobe pour  $\vartheta = 180^\circ$  (cas théorique idéal). En pratique, une seringue permet de déposer une goutte du solvant (eau) sur la surface, et l'angle de contact (statique) obtenu est mesuré à l'aide d'un goniomètre (informatisé). L'appareillage utilisé dans le cadre de ce travail est le Digidrop Contact Angle Meter (GBX Surface Science Technology). Les valeurs expérimentales sont directement influencées par différents paramètres de surface comme la rugosité, l'hétérogénéité de composition ou de morphologie, la géométrie et la présence éventuelle d'impuretés [384, 387].

### 3.4. Profilométrie mécanique

La profilométrie mécanique est utilisée pour mesurer la rugosité d'une surface et/ou l'épaisseur d'un film déposé [388]. Un profilomètre dit *de contact* (appareil DEKTAK-8, Veeco ; laboratoire LARN, Prof. Stéphane Lucas, Université de Namur) applique avec une force d'appui contrôlée une pointe faisant office de palpeur sur l'échantillon analysé. La position de cette pointe est enregistrée après un balayage uni- ou bidimensionnel de la surface, et la rugosité est déterminée de manière arithmétique (Figure A.6).



**Figure A.6.** Paramètres de mesure de rugosité :  $R_p$  est la hauteur du pic maximal,  $R_c$  la profondeur du creux maximal, et  $R_t$  la rugosité totale, somme de  $R_p$  et  $R_c$  [95].

L'épaisseur d'un dépôt est quant à elle calculée en établissant la différence de hauteur entre le film et la zone de la surface non-recouverte (intrinsèquement ou après application puis retrait d'un masque).

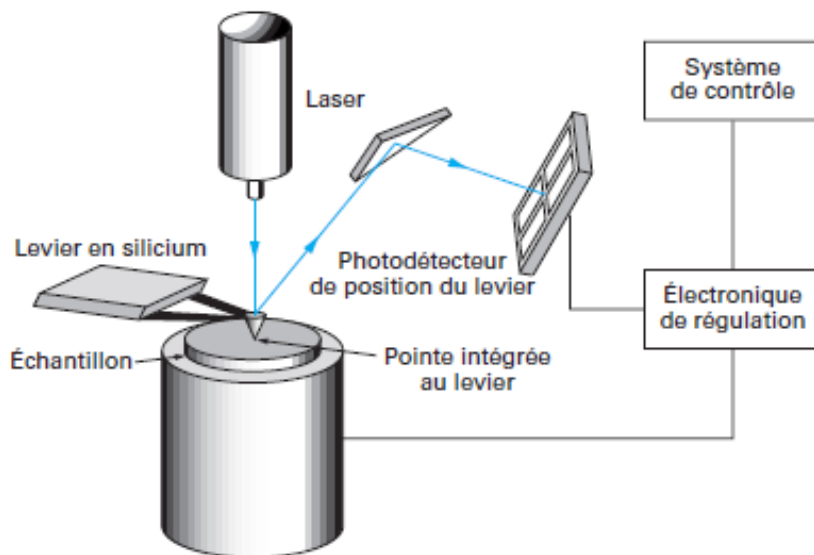
### 3.5. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (en anglais *Atomic Force Microscopy* – AFM) est une forme particulière de microscopie à champ proche ou à sonde locale (en anglais *Scanning Probe Microscopy* – SPM). Cette technique est basée sur le balayage d'une fine pointe sonde à très courte distance (quelques nm) d'un substrat solide (revêtements minces, polymères, céramiques, verres, ...), et sur la détection des variations des forces interatomiques

(attractives ou répulsives) entre l'apex nanométrique de la pointe et les atomes surfaciques de l'échantillon. Elle permet ainsi d'obtenir des cartographies tridimensionnelles de la surface à l'échelle nanométrique, ainsi qu'une mesure des forces de frottement et de la rugosité (l'AFM est dans ce cas assimilable à la profilométrie). Les forces  $F$  ne sont pas mesurées directement, mais bien obtenues par l'intermédiaire du calcul de la déflexion (torsion verticale) du levier ultrasensible auquel est reliée la pointe, soit d'après la loi de Hook :

$$F = -kz \quad (\text{A.7})$$

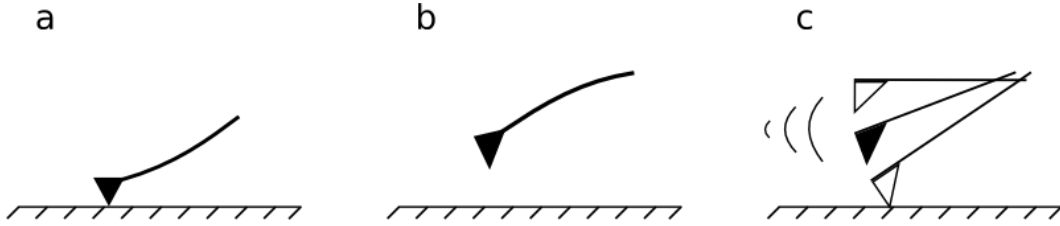
où  $k$  représente la raideur du levier, et  $z$  la distance de déflexion. La plupart des équipements AFM modernes à haute résolution utilisent un système de déflexion via réflexion d'un faisceau laser avec détecteur (photodiodes) et système de régulation électronique (Figure A.7). La qualité de la pointe est un autre paramètre limitant la haute résolution : elle est généralement déterminée par sa nature, sa géométrie et la méthode de fabrication [384, 389].



**Figure A.7.** Principe général de fonctionnement d'un microscope à force atomique [389].

L'imagerie AFM peut être réalisée sur base de trois modes opératoires principaux : contact, non-contact et contact intermittent (ou *tapping*). Le mode contact (Figure A.8a) repose sur la mesure des forces répulsives par application de la pointe sur la surface. S'il apporte le plus haut degré de précision, ce mode nécessite des échantillons « durs » (non-abimables) et entraîne une détérioration plus rapide des sondes utilisées et des substrats. Le fonctionnement du mode non-contact (Figure A.8b) est globalement similaire : la charge appliquée est de moindre intensité, de manière à ne pas résulter en un contact, ce qui implique l'occurrence de forces cette fois attractives. Le risque d'endommagement est donc moindre qu'en mode contact, d'où une utilisation recommandée pour des échantillons « mous » (par exemples des systèmes biologiques), mais la résolution est moins importante, puisque la variation des forces attractives avec la distance est bien plus faible que pour les

forces répulsives ( $d^{-6}$  contre  $d^{-12}$ ). Quant au mode *tapping* (Figure A.8c), de loin le plus exploité, il consiste à faire osciller le levier verticalement à sa fréquence propre de résonance, bien supérieure à la fréquence de balayage, avec une amplitude ajustée pour réaliser un contact pointe-échantillon intermittent. La mesure et la régulation de cette oscillation (amplitude, phase) en fonction du contact aboutissent à l'imagerie de la topographie et des variations locales des forces d'adhésion influencées par la composition chimique en surface [384, 389].



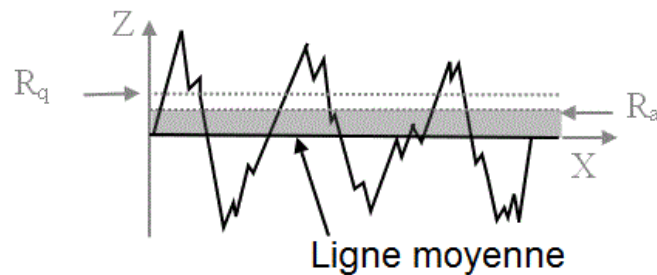
**Figure A.8.** Modes de fonctionnement en AFM : contact (a), non-contact (b) et intermittent ou *tapping* (c) [390].

Les mesures AFM sont réalisées avec un instrument Veeco Multimode Nanoscope IIIa au sein du laboratoire LCIS-GREENMat de l'Université de Liège (Prof. Rudi Cloots, Dr. Pierre Colson). Les *mappings* tridimensionnels de la surface sont effectués en mode *tapping*, avec une pointe en silicium (SS-ISC, Team Nanotec) de rayon inférieur à 5 nm, de constante de raideur égale à 40 N/m et de fréquence de résonance égale à 300 kHz. La rugosité est mesurée selon les mêmes conditions (Figure A.9), et peut être considérée sur base d'une valeur moyenne arithmétique  $R_a$  (l'indice  $a$  représente « *average* », moyen) ou quadratique  $R_q$  ou *RMS* (pour « *root mean square* », racine carrée de la moyenne des carrés), soit [391] :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(X)| dX \quad (\text{A.8})$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(X)| dX} \quad (\text{A.9})$$

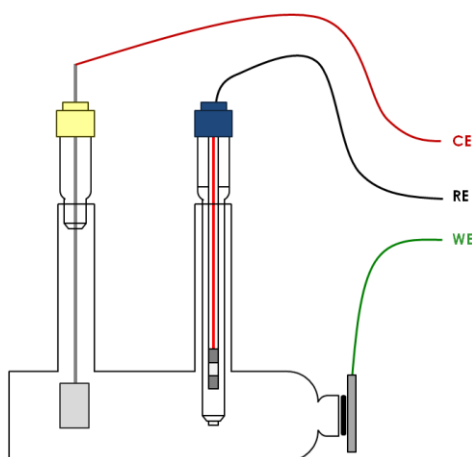
où  $Z(X)$  est la fonction décrivant le profil de la surface analysé en termes de hauteur  $Z$  et de position  $X$  évaluée sur une distance  $L$ .



**Figure A.9.** Profil d'une surface  $Z = f(X)$ , et représentation de la rugosité moyenne  $R_a$  et de la rugosité quadratique  $R_q$  [392].

### 3.6. Techniques électrochimiques classiques

Plusieurs techniques électrochimiques dites « classiques » sont exploitées afin de caractériser les différents échantillons quant aux transferts d'électron et de matière à l'interface ainsi qu'aux propriétés de résistance à la corrosion. Chacune d'entre elles repose sur un montage à trois électrodes plongées dans une solution électrolytique : une électrode de travail (l'échantillon proprement dit), une contre-électrode (une feuille de platine) et une électrode de référence (en général une électrode au calomel saturé – ECS ;  $E = +0.244$  V vs. ENH – électrode normale à hydrogène [393]). Le montage fait intervenir un potentiostat (appareils EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model 263A et 273) qui permet d'imposer (ou de mesurer) de manière contrôlée une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence tout en mesurant (ou imposant) le courant qui traverse le circuit [394, 395]. L'aire de la surface analysée est en outre contrôlée sur base de l'utilisation d'une cellule à *spot* (Figure A.10) grâce à un joint de dimension fixe ( $0.28 \text{ cm}^2$ ). Au préalable de toute mesure électrochimique, la cellule est dégazée sous flux d'azote pendant 15 min afin de désoxygéner la solution.



**Figure A.10.** Schéma d'un montage à 3 électrodes dans une cellule à *spot* : électrode de travail (*working electrode*, WE), électrode de référence (*reference electrode*, RE) et contre-électrode (*counter electrode*, CE) [30].

#### 3.6.1. Mesure du potentiel libre

Le potentiel libre ou potentiel d'abandon est un paramètre caractérisant la corrosion naturelle de l'électrode de travail (échantillon). Il s'agit d'un potentiel *mixte* (cf. Annexes point 3.6.2), correspondant simultanément à la corrosion du substrat et à la réduction des protons ou de l'oxygène dissous en milieu aéré. En pratique, le potentiel libre est mesuré (potentiométrie) pendant 30 min « à circuit ouvert » (pas de potentiel ni de courant imposé par le potentiostat) dans une solution aqueuse NaCl 0.9% pds. L'évolution de ces courbes potentiel-temps rend compte de la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique, modifiée ou non, au fur et à mesure du temps d'immersion dans le milieu [395, 396].

### 3.6.2. Courbes de polarisation – Voltammétrie à balayage linéaire (LSV)

La mesure de courbes *intensité-potentiel* ou courbes de *polarisation* implique une variation linéaire du potentiel appliqué à l'électrode de travail (voltammétrie à balayage linéaire, en anglais *Linear Sweep Voltammetry* – LSV) depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique (soit ici entre -1 et +1 V/ECS), et sur une mesure de la réponse en courant faradique (dû à la réaction redox) correspondante. L'allure de la courbe est porteuse de renseignements quant aux réactions électrochimiques mises en jeu dans la gamme de potentiels considérée [395].

En toute généralité, une réaction à l'électrode de travail peut être limitée par transfert de charge (transfert d'électrons à l'interface) ou par transport de masse (flux de diffusion des réactifs et des produits) dans la solution (ici NaCl 0.9% pds dans H<sub>2</sub>O). Lors de l'établissement de courbes de polarisation, le balayage en potentiel est réalisé de manière lente (soit ici avec une vitesse de balayage de 1 mV/s) pour permettre le renouvellement de matière à l'électrode et une limitation par le seul transfert de charge. Dans le cas d'une électrode simple (une seule réaction a lieu à la surface de l'électrode), l'équation de Butler-Volmer établit la relation entre densité de courant  $i$  et surtension  $\eta$  (différence entre potentiel appliqué  $E$  et potentiel d'équilibre ou potentiel réversible  $E_{rev}$ ) [396] :

$$i = i_a + i_c = i_0 e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - i_0 e^{\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \quad (\text{A.10})$$

où  $i_a$  et  $i_c$  sont respectivement les densités de courant anodique et cathodique,  $i_0$  la densité de courant d'échange (représentant la vitesse de transfert de charges à l'équilibre),  $\alpha$  le coefficient de transfert de charges (compris entre 0 et 1),  $n$  le nombre d'électrons intervenant dans la réaction d'électrode,  $F$  la constante de Faraday (96485 Cb.mol<sup>-1</sup>),  $R$  la constante des gaz parfaits (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) et  $T$  la température.

Au moyen des coefficients de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ) :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (\text{A.11})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) n F} \quad (\text{A.12})$$

n peut réécrire la relation de Butler-Volmer comme étant :

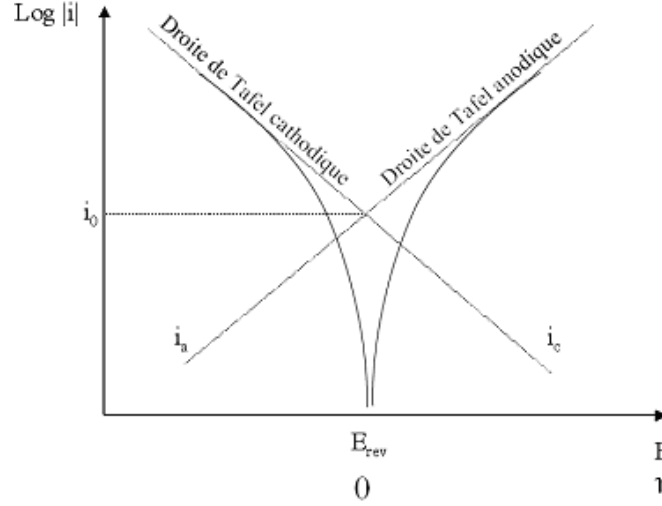
$$i = i_0 e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - i_0 e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \quad (\text{A.13})$$

En représentant la densité de courant  $i$  sur une échelle logarithmique et avec une surtension  $\eta$  suffisamment importante, on établit une relation linéaire entre les deux paramètres puisque la cinétique d'une des deux réactions (anodique ou cathodique) devient négligeable par rapport à l'autre. Ceci revient à définir les droites de Tafel anodique et cathodique (Figure A.11), d'équations respectives :

$$\eta = a_a + b_a \log i \quad (\text{A.14})$$

$$\eta = a_c + b_c \log i \quad (\text{A.15})$$

où les paramètres  $a$  et  $b$  sont appelés *constantes de Tafel*. L'intersection de ces deux droites détermine donc les valeurs de  $E_{rev}$  et  $i_0$ , atteints spontanément avec  $\eta = 0$  (Figure A.11).



**Figure A.11.** Variation des densités de courant anodique  $i_a$  et cathodique  $i_c$  en fonction de la surtension  $\eta$  pour une électrode simple, avec les droites de Tafel correspondantes [382].

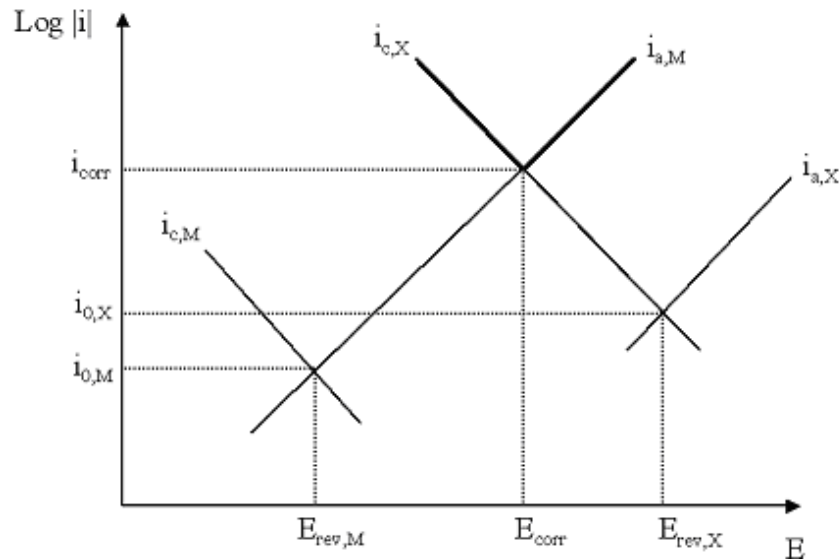
Dans le cas d'une électrode mixte (système où deux réactions distinctes impliquant deux couples redox différents ont lieu), le potentiel d'équilibre devient le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  (spontanément atteint par l'électrode subissant une corrosion en l'absence de courant externe), et la densité de courant d'échange devient la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$ . En appliquant une variation de potentiel par rapport à  $E_{corr}$ , aussi appelée polarisation  $\zeta$  de l'électrode, la densité de courant  $i$  mesurée est égale à la somme des densités de courants partiels anodique  $i_a$  (réaction d'oxydation du métal  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ) et cathodique  $i_c$  (réduction  $X^{n+} + ne^- \rightarrow X$ , par exemple des protons du milieu  $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ ), soit :

$$i = i_{a,M} + i_{c,M} + i_{a,X} + i_{c,X} \quad (\text{A.16})$$

$i_{c,M}$  et  $i_{a,X}$  étant négligeables à proximité de  $E_{corr}$ , on obtient :

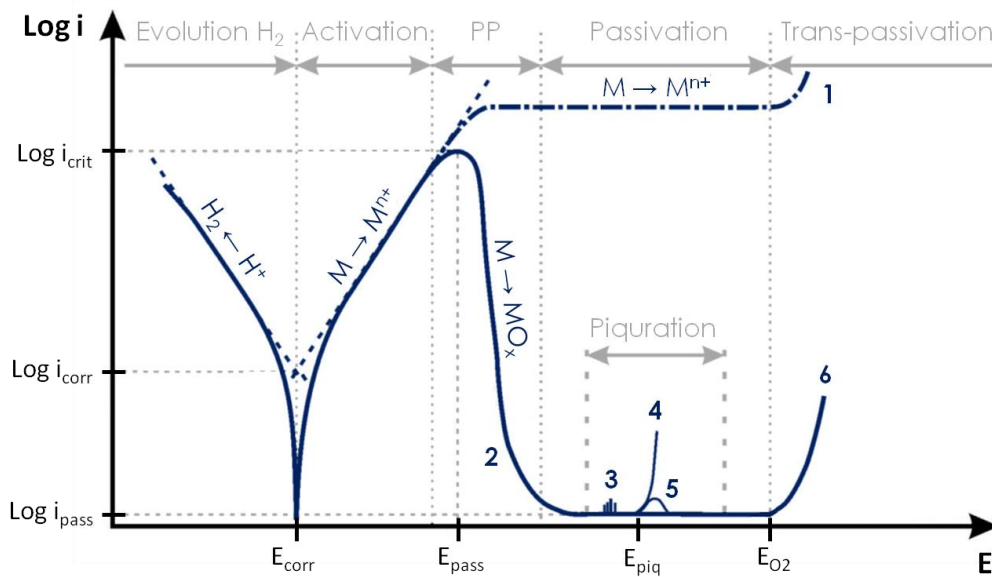
$$i = i_{a,M} + i_{c,X} \quad (\text{A.17})$$

La représentation du logarithme de  $i$  en fonction de  $E$  est appelée *diagramme d'Evans* (Figure A.12). Ce type de graphe peut se révéler très utile pour une évaluation simple et directe du degré de protection contre la corrosion apporté par une modification de surface (traitement, revêtement, ...). Trois cas de figure sont possibles : une inhibition cathodique (diminution de  $i_{corr}$  avec déplacement de  $E_{corr}$  vers des valeurs plus cathodiques), une inhibition anodique (diminution de  $i_{corr}$  avec déplacement de  $E_{corr}$  vers des valeurs plus anodiques), ou une inhibition mixte (diminution de  $i_{corr}$  sans variation significative de  $E_{corr}$ ) [396].



**Figure A.12.** Schéma de principe d'un diagramme d'Evans (électrode mixte) [382].

Les courbes de polarisation obtenues en pratique pour des substrats métalliques sont traditionnellement décrites selon plusieurs zones distinctes (Figure A.13). Dans le domaine cathodique, la densité de courant  $i$  mesurée dépend directement de la réaction d'évolution de l'hydrogène (réduction des protons  $H^+$ ) et la surface est immunisée contre la corrosion. La dissolution active du métal est observée dans le domaine anodique depuis le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  jusqu'au potentiel de passivation  $E_{\text{pass}}$ , à partir duquel le substrat se passive et la densité de courant  $i$  chute de plusieurs ordres de grandeur depuis sa valeur critique  $i_{\text{crit}}$ . A titre de comparaison, la courbe  $i(E)$  pour un métal actif (pas de passivation) est représentée en traits pointillés (Figure A.13.1). Au terme de la zone pré-passive « PP » (Figure A.13.2), faisant la transition entre domaines actif et passif, une très faible valeur de  $i$  est mesurée ( $i_{\text{pass}}$ ) et demeure indépendante de l'augmentation de  $E$ . Cependant, sous certaines conditions expérimentales (acidité, présence d'ions agressifs, élévation de température), un phénomène de piqûration peut être révélé par une augmentation brutale de  $i$ , soit de manière métastable (Figure A.13.3), soit de manière stable et en croissance permanente au potentiel de piqûration  $E_{\text{piq}}$  (Figure A.13.4). La piqûration peut être occasionnellement suivie d'une seconde zone de passivation (Figure A.13.5).  $E$  évolue ensuite vers une zone de transpassivation, où la réaction d'évolution de l'oxygène peut avoir lieu (potentiel  $E_{O_2}$ ), entraînant une nouvelle augmentation de  $i$  (Figure A.13.6) [397, 398].

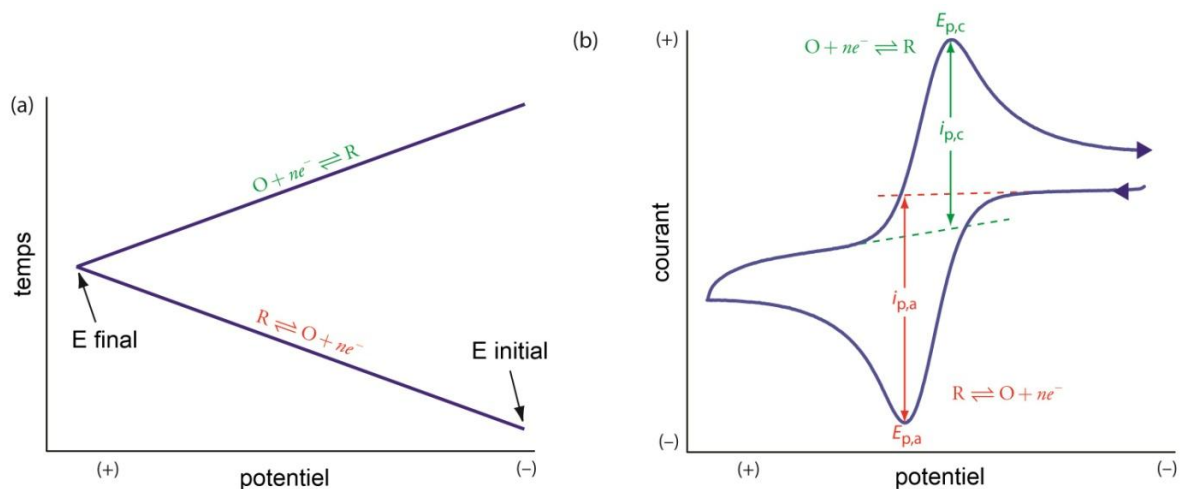


**Figure A.13.** Courbe de polarisation représentative d'un substrat métallique [30, 397].

### 3.6.3. Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique (*Cyclic Voltammetry* – CV) implique l'application d'une rampe de potentiel avec une vitesse de balayage constante, suivie d'un balayage retour jusqu'au potentiel initial. Autrement dit, le potentiel appliqué est varié de manière triangulaire (Figure A.14a).

Pour un système réversible, où le phénomène cinétique limitant est le transport de matière, les courbes  $i(E)$  résultantes présentent une forme de « canard » caractéristique (Figure A.14b) : les espèces formées lors du balayage aller (ici par oxydation) peuvent être retrouvées lors du balayage retour (ici par réduction), à condition d'appliquer une vitesse de balayage suffisamment rapide pour que l'espèce générée ne subisse aucune transformation chimique dans l'intervalle [399].



**Figure A.14.** Variation triangulaire du potentiel appliquée au cours du temps (a), et courbe de voltammétrie cyclique caractéristique pour un système réversible (b) [400].



Le traitement mathématique de la réponse en courant d'un système réversible lors d'un balayage en potentiel est obtenu par la résolution des équations régissant les phénomènes de transport (par diffusion) des espèces redox [399, 401]. Au final, les maxima (pics) d'intensité de courant  $i_p$  observés dépendent directement de plusieurs paramètres, d'après la relation de Randles-Sevcik :

$$i_p = 0.4463nFAC \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (\text{A.18})$$

Soit à température ambiante ( $T = 298 \text{ K}$ ) :

$$i_p = (2.7 \times 10^5)n^{\frac{3}{2}}AD^{\frac{1}{2}}Cv^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.19})$$

où  $n$  représente le nombre d'électrons échangés pendant la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  l'aire de la surface analysée,  $C$  la concentration de l'espèce redox,  $D$  son coefficient de diffusion,  $v$  la vitesse de balayage, et  $R$  la constante des gaz parfaits. En bref, le courant maximal est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage et du coefficient de diffusion. Quant aux potentiels des pics  $E_p$ , ils sont directement reliés aux potentiels standards  $E^\circ$  des systèmes redox considérés :

$$E_p = E^\circ - 1.109 \frac{RT}{F} \quad (\text{A.20})$$

De manière pragmatique, l'analyse comparative des *cyclovoltammogrammes* d'échantillons non-modifiés et recouverts de revêtements minces rend compte d'un pourcentage de recouvrement de ces derniers à la surface des substrats, mais aussi de leur stabilité lorsqu'ils sont exposés à des potentiels élevés (en valeur absolue). Ce taux de recouvrement ou taux de blocage  $TB$  (exprimé en %) est calculé à partir de la relation :

$$TB = \frac{(Q_{ref} - Q_{mod})}{Q_{ref}} \times 100 \quad (\text{A.21})$$

où  $Q_{ref}$  et  $Q_{mod}$  sont les densités de charge (en pratique, les aires du pic) des substrats non-modifié (référence) et modifié, respectivement. Le terme  $(Q_{ref} - Q_{mod})$  représente donc le nombre de sites électroactifs protégés, et le terme  $Q_{ref}$  le nombre de sites au total.

### **3.7. Technique électrochimique locale : microscopie à balayage électrochimique (SECM)**

Les techniques électrochimiques « classiques » décrites au point précédent impliquent une variation contrôlée de potentiel ou de courant imposée à une électrode (de travail) de taille millimétrique. Au cours des années 1980, le développement d'électrodes de taille micrométrique ou *ultramicroélectrodes* (UMEs), impliquant de très faibles densités de courant, a ouvert de nombreuses perspectives pour des analyses électrochimiques en milieu faiblement conducteur (faibles concentrations en électrolyte, solvants non polaires, voire

certain gaz) et/ou pour des dispositifs expérimentaux aux dimensions plus réduites et plus contraignantes (petits volumes, études *in vivo*, accès à des zones très localisées). Une UME ampérométrique standard consiste généralement en un fil conducteur en platine de rayon  $r_T$  (l'indice  $T$  représente « *tip* », sonde), compris entre quelques nm et 25  $\mu\text{m}$ , possédant une géométrie de disque et inséré dans une gaine isolante en verre, avec un rapport du rayon de l'isolant  $r_g$  (l'indice  $g$  représente « *glass* », verre) sur le rayon du conducteur  $r_T$  dénommé  $RG$ .

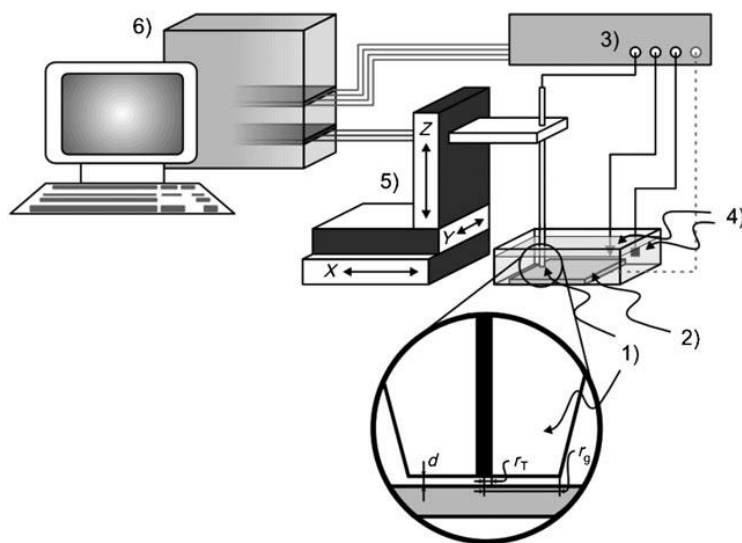
Les propriétés intrinsèques des UMEs recèlent quelques particularités. Soit une solution de travail constituée d'une espèce redox (ou *médiateur*) de concentration  $C$ , et d'un électrolyte support permettant de diminuer la résistance de la solution et d'assurer un transport des espèces principalement par diffusion. Si le médiateur est présent sous sa forme oxydée  $O$ , l'application à la microélectrode d'un potentiel entraînant la réduction de  $O$  en  $R$  ( $O + ne^- \rightarrow R$ ), le courant résultant atteint une valeur constante, entièrement contrôlée par la vitesse de transport de matière (par diffusion) de l'espèce  $O$  depuis le *bulk* de la solution jusqu'à la surface de l'électrode. Ce courant stationnaire ou courant limite ou courant à l'infini  $i_{T,\infty}$  (l'indice  $T$  représente « *tip* », sonde), mesuré lorsque l'UME est éloignée de toute surface, est donné par :

$$i_{T,\infty} = 4nFD Cr_T \quad (\text{A.22})$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction redox,  $F$  la constante de Faraday, et  $D$  le coefficient de diffusion des espèces  $O$ . Les UMEs sont également caractérisées par une faible chute ohmique (correspondant au produit de la résistance de la solution et du courant faradique), ce qui permet de travailler dans des milieux résistifs (solvants visqueux) ou de constante diélectrique réduite (toluène, huiles, lubrifiants). Elles impliquent enfin une faible constante de temps de charge de la double couche électrochimique (car proportionnelle au rayon  $r_T$  de l'UME) : le courant de charge de la double couche est donc rapidement négligeable par rapport au courant faradique [402, 403].

Ces UMEs peuvent ainsi être exploitées dans le cadre spécifique de la microscopie électrochimique à balayage (en anglais *Scanning Electrochemical Microscopy* – SECM), développée par le groupe d'Allen J. Bard dès 1989. Cette technique repose sur le rapprochement et le déplacement en solution d'une microélectrode au voisinage d'un substrat, la plupart du temps solide (verre, métal, polymère, matériau biologique) mais pouvant être également liquide (mercure, huile immiscible). En fonction de sa nature et de ses propriétés intrinsèques, le substrat perturbe la réponse électrochimique à l'UME : celle-ci peut dès lors être considérée comme une sonde, et la SECM comme une technique dérivée de la SPM (*Scanning Probe Microscopy* ou microscopie à sonde locale). Un dispositif SECM (Figure A.15) implique donc quatre électrodes, contre trois en électrochimie classique : une électrode de référence (généralement au chlorure d'argent – Ag/AgCl ;  $E = +0.199 \text{ V vs. ENH}$  [393]), une contre-électrode (fil de platine) et deux électrodes de travail, à savoir l'échantillon à proprement parler et la microélectrode sonde. Un bipotentiostat permet de contrôler ou mesurer le potentiel aussi bien à l'UME qu'au substrat. Le

déplacement de la sonde est assuré par des micropositionneurs piezoélectriques ; la normale au substrat est définie en tant que direction  $z$ , les axes  $x$  et  $y$  se situant dans le plan de l'échantillon [402, 403].

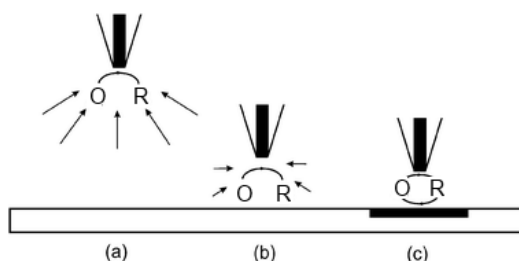


**Figure A.15.** Principaux composants d'un dispositif SECM : ultramicroélectrode (1), substrat (2), bipotentiostat (3), électrode de référence et contre-électrode (4), système de positionnement (5) et contrôle informatique (6) [312].

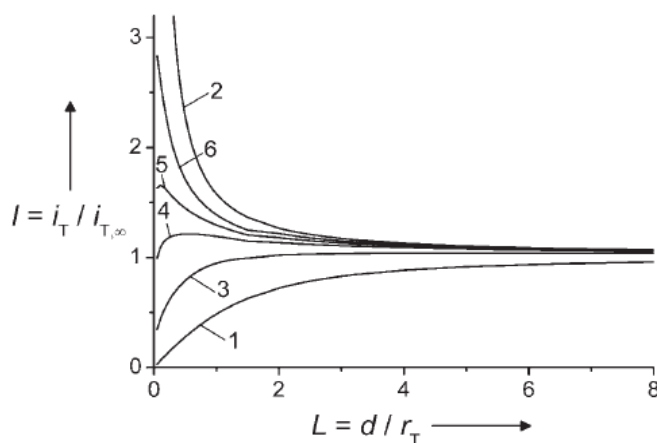
Trois modes opératoires principaux peuvent être exploités en SECM : *feedback*, *génération/collection* et *direct*.

Le mode *feedback* (FB) est le plus utilisé (Figure A.16) : il repose sur les variations du courant faradique qui traverse la microélectrode sonde lors de la réaction redox du médiateur présent en solution. Sur base de l'équation A.22, un courant  $i_T = i_{T,\infty}$  (valeur stationnaire) est mesuré à l'UME lorsque celle-ci se trouve éloignée du substrat d'une distance  $d$  (selon l'axe  $z$ ) supérieure à 7 fois son rayon  $r_T$ . Sous ces conditions,  $i_T$  dépend directement du flux de diffusion hémisphérique des espèces  $O$  depuis le *bulk* de la solution jusqu'à la sonde (Figure A.16a). En rapprochant l'UME d'une surface électriquement isolante (Figure A.16b), le substrat empêche la diffusion de  $O$  vers la sonde et le courant  $i_T$  diminue par rapport à  $i_{T,\infty}$  de manière proportionnelle à la distance  $d$  : il s'agit d'un comportement dit de *feedback négatif*. À l'inverse, lorsque la sonde approche une surface électriquement conductrice (Figure A.16c), le blocage de la diffusion de  $O$  vers l'UME par le substrat est compensé par la réoxydation du produit de la réaction redox  $R$  en sa forme initiale  $O$ . Les espèces  $O$  générées au substrat diffusent alors vers la sonde et causent un accroissement du flux de  $O$  par rapport à  $i_{T,\infty}$ , soit une augmentation du  $i_T$  mesuré ou un *feedback positif*. Une courbe d'approche est dès lors obtenue en portant graphiquement la variation de  $i_T$  en fonction de  $d$  ; cette courbe est généralement présentée sous forme normalisée pour s'astreindre d'une dépendance de la concentration ou du coefficient de diffusion de  $O$ , soit  $I = i_T/i_{T,\infty}$  en fonction de  $L = d/r_T$ . À noter que les feedbacks négatif et positif tels que décrits ici témoignent de comportements idéaux, où la régénération du médiateur est soit

totalelement bloquée, soit totalelement contrôlée par transfert de masse (respectivement). Les situations pratiques aboutissent à des courbes d'approche expérimentales situées entre les deux cas limites (Figure A.17), qui sont alors corroborées à des expressions analytiques « modèles » (procédure de *fitting*). Ce traitement permet de déterminer les constantes apparentes de transfert de charge  $k_{eff}$  décrivant la vitesse de régénération du médiateur au substrat, comprises entre 0 (substrat isolant) et l'infini (substrat conducteur) [312, 402, 403].



**Figure A.16.** Principe du mode *feedback* en SECM loin du substrat (a), près d'un substrat isolant ou *feedback négatif* (b), et près d'un substrat conducteur ou *feedback positif* (c) [404].



**Figure A.17.** Exemples de courbes d'approche mesurées en mode *feedback* pour un substrat totalement isolant (1), un substrat totalement conducteur (2) et les situations intermédiaires (3-6) [312].

Le mode *génération-collection* est basé quant à lui sur la génération par une des électrodes de travail d'espèces qui sont ensuite collectées par l'autre : on parle donc selon les cas des modes SG/TC (*substrate generation – tip collection*) et TG/SC (*tip generation – substrate collection*). Dans le premier cas (SG/TC), l'UME sonde directement les réactions émergeant au substrat : un *scan* en courant selon la direction  $z$  peut ainsi déterminer un profil de concentration en profondeur, tandis qu'un *mapping* selon les axes  $x$  et  $y$  permet d'identifier visuellement des « spots » localisés où les transferts redox se produisent avec une intensité plus forte, ce qui peut s'avérer très utile pour des études de corrosion ou de réactions enzymatiques. Quant au mode TG/SC, il voit l'UME générer des perturbations de concentration en certains points de la surface et la collection localisée correspondante d'informations par le substrat. Différents paramètres cinétiques peuvent être déterminés de la sorte, comme par exemple des constantes de vitesse de réactions homogènes [402, 403].

Enfin, la SECM peut également être exploitée en mode *direct* dans une optique de fonctionnalisation de surfaces : l'UME polarisée est approchée d'un échantillon conducteur agissant en tant que contre-électrode, ce qui revient à dire que si une réduction a lieu à la sonde, une oxydation se produit au niveau du substrat. La réaction redox est donc la force motrice du processus de *patterning* de la surface : l'ensemble de celle-ci étant polarisée, la fonctionnalisation par la sonde se fait de manière localisée en raison de la distribution du champ électrique régnant entre l'UME et le substrat [402, 403].

Les expériences SECM sont effectuées sur un appareil CHI 900B (CH Instruments) au moyen d'une cellule support en téflon, d'une ultramicroélectrode à disque de platine de diamètre égal à 10  $\mu\text{m}$  (CHI107, CH Instruments), d'une électrode de référence Ag-AgCl (CHI111, CH Instruments), et d'une contre-électrode consistant en un fil de platine. Elles ont été menées en étroite collaboration avec les docteurs Catherine Combellas et Frédéric Kanoufi (ESPCI, Paris).

# Publications

---

- (1) A. Maho, S. Linden, C. Arnould, S. Detriche, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Tantalum oxide/carbon nanotubes composite coatings on titanium, and their functionalization with organophosphonic molecular films: A high quality scaffold for hydroxyapatite growth, *J. Colloid Interf. Sci.* 371 (2012) 150-158.
- (2) A. Maho, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Study of the formation process and the characteristics of tantalum layers electrodeposited on Nitinol plates in the 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid, *Electrochim. Acta* 89 (2013) 346-358.
- (3) A. Maho, S. Detriche, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Sol-gel synthesis of tantalum oxide and phosphonic acid-modified carbon nanotubes composite coatings on titanium surfaces, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 2686-2697.
- (4) A. Maho, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Electrochemical Investigation of Nitinol/Tantalum Hybrid Surfaces Modified by Alkylphosphonic Self-Assembled Monolayers, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 78-88.
- (5) A. Maho, S. Detriche, G. Fonder, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Electrochemical co-deposition of phosphonate-modified carbon nanotubes and tantalum on Nitinol, *ChemElectroChem* 1 (2014) 896-902.

# Références

---



- [1] B.D. Ratner, Biomaterials Science: An Interdisciplinary Endeavor, in: B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (Eds.) Biomaterials science : an introduction to materials in medicine, Academic Press, San Diego, 1996, pp. 1-8.
- [2] D.F. Williams, Consensus and definitions in biomaterials, in: C. de Potter, K. de Lange, K. de Groot, A.J.C. Lee (Eds.) Advances in biomaterials, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 11-16.
- [3] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, J. Park, Prog. Mater. Sci., 58 (2013) 261-326.
- [4] R. Schmidt, Biomatériaux, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques, Presses universitaires et polytechniques romandes, Lausanne, 1999, pp. 279-343.
- [5] M.D. Mager, V. LaPointe, M.M. Stevens, Nat. Chem., 3 (2011) 582-589.
- [6] T.A. Horbett, B.D. Ratner, J.M. Schakenraad, F.J. Schoen, Some Background Concepts, in: B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons (Eds.) Biomaterials science : an introduction to materials in medicine, Academic Press, San Diego, 1996, pp. 133-164.
- [7] G. Balasundaram, T.J. Webster, J. Mater. Chem., 16 (2006) 3737-3745.
- [8] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Prog. Mater. Sci., 54 (2009) 397-425.
- [9] R.M. Pilliar, Metallic Biomaterials, in: R. Narayan (Ed.) Biomedical Materials, Springer, New York, 2009, pp. 41-81.
- [10] H. Hermawan, D. Ramdan, J.R.P. Djuansjah, Metals for Biomedical Application, in: R. Fazel-Rezai (Ed.) Biomedical Engineering - From Theory to Applications, InTech, Rijeka, 2011, pp. 411-430.
- [11] H.L. Freese, M.G. Volas, J.R. Wood, Metallurgy and Technological Properties of Titanium and Titanium Alloys, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.) Titanium in Medicine, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 25-51.
- [12] M. Balazic, J. Kopac, M.J. Jackson, W. Ahmed, Int. J. Nano. and Biomaterials, 1 (2007) 3-34.
- [13] Titanium Alloys and Their Characteristics: Part Two. TotalMateria, 2009.  
URL : <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=221> [06/09/2014].
- [14] Phase - Contenu de la définition. Cybel, 2011.  
URL : <http://www.cybel.fr/glossaire/phase.htm> [06/09/2014]
- [15] J.W. Nicholson, Metals, in: J.A. Connor (Ed.) The Chemistry of Medical and Dental Materials, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002, pp. 107-147.
- [16] D.M. Brunette, Principles of Cell Behavior on Titanium Surfaces and Their Application to Implanted Devices, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.) Titanium in Medicine, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 485-512.
- [17] T. Hanawa, M. Ota, Biomaterials, 12 (1991) 767-774.
- [18] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J.A. Kozubowski, J. Mizera, A. Barcz, J.W. Sobczak, A. Bilinski, B. Rajchel, Anal. Bioanal. Chem., 381 (2005) 617-625.
- [19] M. Browne, P.J. Gregson, Biomaterials, 15 (1994) 894-898.
- [20] P. Filip, Titanium-Nickel Shape Memory Alloys in Medical Applications, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.) Titanium in Medicine, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 54-86.
- [21] W.J. Buehler, R.C. Wiley, in: U.S.P. Office (Ed.), USA, 1965, pp. 5.
- [22] Alliages à Mémoire de Forme. C.d.A.R.e.M.A. (C.A.R.M.A.), 2001, pp. 53.
- [23] Les alliages Nickel-Titane. L. Jordan, P. Rocher, Société Francophone de Biomateriaux Dentaires, Nantes, 2009-2010, pp. 16.

- [24] Nitinol Austenite and martensite. T. Duerig, 2009.  
URL : [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\\_titanium](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel_titanium) [06/09/2014].
- [25] G.B. Kauffman, I. Mayo, Chem. Educator., 2 (1997) 1-21.
- [26] H. Hosoda, T. Inamura, Mechanical properties of shape memory alloys, in: T. Yoneyama, S. Miyazaki (Eds.) Shape memory alloys for biomedical applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009, pp. 20-36.
- [27] A. Eberhardt, E. Patoor, Alliages à mémoire de forme, in: M. Colombié (Ed.) Matériaux industriels - Matériaux métalliques, Dunod, Paris, 2000, pp. 823-850.
- [28] A. Saigal, M. Fonte, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011) 5536-5550.
- [29] S.A. Shabalovskaya, BioMed. Mater. Eng., 12 (2002) 69-109.
- [30] B. Arrotin, Modification de surface du nickel par greffage electroless de sels de diazonium comme promoteur d'adhésion pour le dépôt de polyélectrolytes. Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces, Université de Namur, Namur, 2014.
- [31] S.W. Robertson, A.R. Pelton, R.O. Ritchie, Int. Mater. Rev., 57 (2002) 1-36.
- [32] M.A. Baumann, Dent. Clin. N. Am., 48 (2004) 55-67.
- [33] Nitinol. J. Diebold, in: J.M.B. AG (Ed.), 2008, pp. 16.
- [34] S.A. Shabalovskaya, BioMed. Mater. Eng., 6 (1996) 267-289.
- [35] J. Ryhanen, E. Niemi, W. Serlo, E. Niemela, P. Sandvik, H. Pernu, T. Salo, J. Biomed. Mater. Res., 35 (1997) 451-457.
- [36] E. Petoumeno, M. Kislyuk, H. Hoederath, L. Keilig, C. Bourauel, A. Jäger, J. Orofac. Orthop., 69 (2008) 411-423.
- [37] N. Schiff, B. Grosgeat, M. Lissac, F. Dalard, Biomaterials, 23 (2002) 1995-2002.
- [38] N. Figueira, T.M. Silva, M.J. Carmezim, J.C.S. Fernandes, Electrochim. Acta, 54 (2009) 921-926.
- [39] M. Arndt, A. Brück, T. Scully, A. Jäger, C. Bourauel, J. Mater. Sci., 40 (2005) 3659-3667.
- [40] X. Lu, X. Bao, Y. Huang, Y. Qu, H. Lu, Z. Lu, Biomaterials, 30 (2009) 141-148.
- [41] Y. Oshida, F. Farzin-Nia, Response of Ti-Ni alloys for dental biomaterials to conditions in the mouth, in: T. Yoneyama, S. Miyazaki (Eds.) Shape memory alloys for biomedical applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009, pp. 101-149.
- [42] W. Jia, B. M.W., R.A. Reinhardt, T.M. Petro, D.M. Cohen, C.R. Maze, E.A. Strom, M. Hoffman, J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater., 48 (1999) 488-495.
- [43] A. Kapanen, J. Ilvesaro, A. Danilov, J. Ryhanen, P. Lehenkari, J. Tuukkanen, Biomaterials, 23 (2002) 645-650.
- [44] C.-C. Shih, S.-J. Lin, Y.-L. Chen, Y.-Y. Su, S.-T. Lai, G.J. Wu, C.-F. Kwok, K.-H. Chung, J. Biomed. Mater. Res., 52 (2000) 395-403.
- [45] M. Berger-Gorbet, B. Broxup, C. Rivard, L.H. Yahia, J. Biomed. Mater. Res., 32 (1996) 243-248.
- [46] F. Kasano, T. Morimitsu, Auris Nasus Larynx, 24 (1997) 137-142.
- [47] T.W. Duerig, Mater. Sci. Forum, 56-58 (1990) 679-692.
- [48] D.J. Hartl, D.C. Lagoudas, P. I. Mech. Eng. G-J. Aer., 221 (2007) 535-552.
- [49] B. Holschuh, E. Obropta, L. Buechley, D. Newman, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2012, pp. 17.
- [50] M. Windler, R. Klabunde, Titanium for Hip and Knee Prostheses, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.) Titanium in Medicine, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 703-746.

- [51] S.M. Perren, O.E.M. Pohler, E. Schneider, Titanium as Implant Material for Osteosynthesis Applications, in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.) *Titanium in Medicine*, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 771-825.
- [52] M. Esposito, Titanium for Dental Applications (I), in: D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen (Eds.) *Titanium in Medicine*, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 827-874.
- [53] M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaño, J.A. Planell, J. R. Soc. Interface, 5 (2008) 1137-1158.
- [54] P.I. Branemark, U. Breine, B. Johansson, P.J. Roylance, H. Röckert, J.M. Yoffrey, *Acta Anat.*, 59 (1964) 1-46.
- [55] T. Albrektsson, G. Zarb, P. Worthington, A.R. Eriksson, *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 1 (1986) 11-25.
- [56] Pourquoi choisir les implants dentaires ? Straumann.  
URL : <http://www.straumann.be/fr/patients/une-solution-pour-vous/solutions-de-remplacement/pourquoi-choisir-les-implants-dentaires.html> [06/09/2014].
- [57] F. Farzin-Nia, T. Yoneyama, Orthodontic devices using Ti-Ni shape memory alloys, in: T. Yoneyama, S. Miyazaki (Eds.) *Shape memory alloys for biomedical applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009, pp. 257-305.
- [58] Masel Orthodontics. Ortho Organizers, Carlsbad, 2012.  
URL : <http://www.maselortho.com/newproducts/wires.asp> [06/09/2014].
- [59] L.H. Yahia, F. Rayes, A.O. Warrak, Regulation, orthopedic, dental, endovascular and other applications of Ti-Ni shape memory alloys, in: T. Yoneyama, S. Miyazaki (Eds.) *Shape memory alloys for biomedical applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009, pp. 306-326.
- [60] Cook Medical's Zilver® PTX® Drug-Eluting Stent Technology Receives Unanimous Recommendation from FDA Advisory Committee. D. McCarthy, 2011.  
URL : <http://www.businesswire.com/news/home/20111013006647/en/Cook-Medical%E2%80%99s-Zilver%C2%AE-PTX%C2%AE-Drug-Eluting-Stent-Technology#.U0vmlVe0NJI> [06/09/2014].
- [61] S.A. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck, *Acta Biomater.*, 4 (2008) 447-467.
- [62] W. Chrzanowski, E.A. Abou Neel, D.A. Armitage, J.C. Knowles, *Acta Biomater.*, 4 (2008) 1969-1984.
- [63] L.M. Pérez, L. Gracia-Villa, J.A. Puertolas, M. Arruebo, S. Irusta, J. Santamaria, J. *Biomed. Mater. Res. Part B : Appl. Biomater.*, 91B (2009) 337-347.
- [64] W. Simka, M. Kaczmarek, A. Baron-Wiechec, G. Nawrat, J. Marciniak, J. Zak, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 2437-2441.
- [65] Z. Bai, H.H. Rotermund, J. *Biomed. Mater. Res. B*, 99 (2011) 1-13.
- [66] S.A. Bernard, V.K. Balla, N.M. Davies, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *Acta Biomater.*, 7 (2011) 1902-1912.
- [67] K.W.K. Yeung, Y.L. Chan, K.O. Lam, X.M. Liu, S.L. Wu, X.Y. Liu, C.Y. Chung, W.W. Lu, D. Chan, K.D.K. Luk, P.K. Chu, K.M.C. Cheung, *Mater. Sci. Eng. C*, 28 (2008) 454-459.
- [68] G. Zorn, R. Adadi, R. Brener, V.A. Yakovlev, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, C.N. Sukenik, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5368-5374.
- [69] R. Quinones, E.S. Gawalt, *Langmuir*, 24 (2008) 10858-10864.
- [70] D. Qiu, L. Yang, Y. Yin, A. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2011) 3280-3284.
- [71] A. Kumar, D. Kaur, *Surf. Coat. Tech.*, 204 (2009) 1132-1136.
- [72] F. Sun, K.N. Sask, J.L. Brash, I. Zhitomirsky, *Colloid. Surf. B*, 67 (2008) 132-139.

- [73] F. Villiermaux, M. Tabrizian, L.H. Yahia, G. Czeremuszkin, D.L. Piron, *BioMed. Mater. Eng.*, 6 (1996) 241-254.
- [74] G. Tepe, J. Schmehl, H.P. Wendel, S. Schaffner, S. Heller, M. Gianotti, C.D. Claussen, S.H. Duda, *Biomaterials*, 27 (2006) 643-650.
- [75] S. Schweizer, T. Schuster, M. Junginger, G. Siekmeyer, A. Taubert, *Macromol. Mater. Eng.*, 295 (2010) 535-543.
- [76] M.F. Maitz, Surface modification on Ti-Ni alloys for biomedical applications, in: T. Yoneyama, S. Miyazaki (Eds.) *Shape memory alloys for biomedical applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009, pp. 173-193.
- [77] J. Emsley, *Tantalum, Nature's Building Blocks. An A-Z Guide to the Elements.*, Oxford University Press, New York, 2001, pp. 418-421.
- [78] S.L. Lee, M. Doxbeck, J. Mueller, M. Cipollo, P. Cote, *Surf. Coat. Tech.*, 177-178 (2004) 44-51.
- [79] J. Black, *Clin. Mater.*, 16 (1994) 167-173.
- [80] S.M. Cardonne, P. Kumar, C.A. Michaluk, H.D. Schwartz, *Int. J. Refract. Met. H.*, 13 (1995) 187-194.
- [81] R.W.J. Buckman, *JOM-J. Min. Met. Mat. S.*, 52 (2000) 40-41.
- [82] V.K. Balla, S. Bose, N.M. Davies, A. Bandyopadhyay, *JOM-J. Min. Met. Mat. S.*, 62 (2010) 61-64.
- [83] T. Miyazaki, H.-M. Kim, T. Kokubo, H. Kato, T. Nakamura, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 21 (2001) 83-88.
- [84] T. Miyazaki, H.-M. Kim, T. Kokubo, C. Ohtsuki, H. Kato, T. Nakamura, *Biomaterials*, 23 (2002) 827-832.
- [85] K.B. Sagomonyants, M. Hakim-Zargar, A. Jhaveri, M.S. Aronow, G. Gronowicz, *J. Orthop. Res.*, 29 (2011) 609-616.
- [86] T. Hanawa, *J. Artif. Organs*, 12 (2009) 73-79.
- [87] Free Tantalum Price Chart. *MetalPrices.com*, 2014.  
URL : <http://www.metalprices.com/p/TantalumFreeChart> [06/09/2014].
- [88] M. Papakyriacou, H. Mayer, C. Pypen, H. Plenck, S. Stanzl-Tschegg, *Int. J. Fatigue*, 22 (2004) 873-886.
- [89] V.K. Balla, S. Bodhak, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *Acta Biomater.*, 6 (2010) 3349-3359.
- [90] B.R. Levine, S. Sporer, R.A. Poggie, C.J. Della Valle, J.J. Jacobs, *Biomaterials*, 27 (2006) 4671-4681.
- [91] C. Chaneliere, J.L. Autran, R.A.B. Devine, B. Balland, *Mater. Sci. Eng. R*, R22 (1998) 269-322.
- [92] K. McNamara, S.A.M. Tofail, D. Conroy, J. Butler, A.A. Gandhi, W. Redington, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 284 (2012) 49-52.
- [93] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskela, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1914-1920.
- [94] B. Díaz, J. Swiatowska, V. Maurice, A. Seyeux, E. Härkönen, M. Ritala, S. Tervakangas, J. Kolehmainen, P. Marcus, *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 232-245.
- [95] T. Zhao, R. Yang, C. Zhong, Y. Li, Y. Xiang, *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 2529-2535.
- [96] N.P. Bansal, *J. Mater. Sci.*, 29 (1994) 5065-5070.
- [97] F.Z. Tepehan, F.E. Ghodsi, N. Ozer, G.G. Tepehan, *Sol. Ener. Mater. Sol. C.*, 59 (1999) 265-275.
- [98] S. Senderoff, G.W. Mellors, W.J. Reinhart, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 840-845.

- [99] P. Chamelot, P. Palau, L. Massot, A. Savall, P. Taxil, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3423-3429.
- [100] S. Zein El Abedin, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 941-946.
- [101] T. Schubert, S. Zein El Abedin, A.P. Abbott, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, F. Endres, *Electrodeposition of Metals*, in: F. Endres, A.P. Abbott, D.R. MacFarlane (Eds.) *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 83-123.
- [102] A. Ulman, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 1533-1554.
- [103] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.*, 65 (2000) 151-256.
- [104] D.K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 52 (2001) 107-137.
- [105] L.H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43 (1992) 437-463.
- [106] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 1103-1169.
- [107] Z. Mekhalif, F. Laffineur, N. Couturier, J. Delhalle, *Langmuir*, 19 (2003) 637-645.
- [108] F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4228-4238.
- [109] F. Berger, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 7131-7137.
- [110] A. Maho, J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 3954-3962.
- [111] R. Helmy, A.Y. Fadeev, *Langmuir*, 18 (2002) 8924-8928.
- [112] G. Philippin, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.*, 212-213 (2003) 530-536.
- [113] D. Aubry, C. Volcke, C. Arnould, C. Humbert, P.A. Thiry, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 4765-4772.
- [114] D. Cossement, F. Plumier, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif, *Synthetic Met.*, 138 (2003) 529-536.
- [115] F. Sinapi, A. Naji, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Surf. Interface Anal.*, 36 (2004) 1484-1490.
- [116] K. Popov, H. Ronkkomaki, L.H.J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 1641-1677.
- [117] S. Marcinko, A.Y. Fadeev, *Langmuir*, 20 (2004) 2270-2273.
- [118] F. Mastrangelo, G. Fioravanti, R. Quaresima, R. Vinci, E. Gherlone, J. Biomater. Nanobiotechnol., 2 (2011) 533-543.
- [119] J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 105-124.
- [120] H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, J. Mater. Chem., 15 (2005) 3761-3768.
- [121] G. Guerrero, J.G. Alauzun, M. Granier, D. Laurencin, H. Mutin, *Dalton Trans.*, 42 (2013) 12569-12585.
- [122] H. Fleisch, *Breast Cancer Res.*, 4 (2002) 30-34.
- [123] R.G.G. Russell, *Bone*, 49 (2011) 2-11.
- [124] C. Arnould, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 5632-5638.
- [125] B. Barthélémy, S. Devillers, I. Minet, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *J. Coll. Interf. Sci.*, 354 (2011) 873-879.
- [126] S. Devillers, B. Barthélémy, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 4059-4066.
- [127] S. Devillers, J.-F. Lemineur, V.S. Dilimon, B. Barthélémy, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 19252-19261.
- [128] F. Brodard-Severac, G. Guerrero, J. Maquet, P. Florian, C. Gervais, P.H. Mutin, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5191-5196.
- [129] A. Raman, R. Quinones, L. Barriger, R. Eastman, A. Parsi, E.S. Gawalt, *Langmuir*, 26 (2010) 1747-1754.

- [130] M.J. Pellerite, T.D. Dunbar, L.D. Boardman, E.J. Wood, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 11726-11736.
- [131] M. Tanahashi, T. Matsuda, *J. Biomed. Mater. Res.*, 34 (1997) 305-315.
- [132] G.K. Toworfe, R.J. Composto, I.M. Shapiro, P. Ducheyne, *Biomaterials*, 27 (2006) 631-642.
- [133] M.C. Prado, B.S. Archanjo, T.L. Vasconcelos, L.O. Ladeira, B.R.A. Neves, *Microsc. Res. Tech.*, 76 (2013) 1278-1283.
- [134] S. Iijima, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [135] S. Iijima, *Physica B*, 323 (2002) 1-5.
- [136] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, 61 (2001) 1899-1912.
- [137] M. Daenen, R.D. de Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, M.A.J. Veld, Eindhoven University of Technology, 2003, pp. 93.
- [138] P.J.F. Harris, *Inter. Mater. Rev.*, 49 (2004) 31-43.
- [139] M. Ricaud, D. Lafon, F. Roos, INRS - Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires, 210 (2008) 43-57.
- [140] D. Eder, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 1348-1385.
- [141] R.M. Reilly, *J. Nucl. Med.*, 48 (2007) 1039-1042.
- [142] A. Galano, *Nanoscale*, 2 (2010) 373-380.
- [143] P.G. Collins, P. Avouris, *SciAm*, 283 (2000) 62-69.
- [144] M. Colombié, *Alliages ferreux - Introduction*, in: M. Colombié (Ed.) *Matériaux industriels - Matériaux métalliques*, Dunod, Paris, 2000, pp. 97-103.
- [145] P. Blazy, D. Grass, *Cuivre et alliages de cuivre*, in: M. Colombié (Ed.) *Matériaux industriels - Matériaux métalliques*, Dunod, Paris, 2000, pp. 645-679.
- [146] N. Petit, J.-P. Touboul, *Les métaux précieux et leurs alliages*, in: M. Colombié (Ed.) *Matériaux industriels - Matériaux métalliques*, Dunod, Paris, 2000, pp. 769-820.
- [147] T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleischer, L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, R.W. Pryor, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 1104-1111.
- [148] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon*, 39 (2001) 507-514.
- [149] R.R. Bacsa, C. Laurent, A. Peigney, W.S. Bacsa, T. Vaugien, A. Rousset, *Chem. Phys. Lett.*, 323 (2000) 566-571.
- [150] S. Niyogi, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M.E. Itkis, R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 1105-1113.
- [151] J. Cho, A.R. Boccaccini, M.S.P. Shaffer, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 1934-1951.
- [152] S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal, *Inter. Mater. Rev.*, 55 (2010) 41-64.
- [153] C.M. Hansen, *Solubility Parameters - An Introduction*, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2000, pp. 1-24.
- [154] S. Detriche, G. Zorzini, J.-F. Colomer, A. Fonseca, J. B. Nagy, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 1-11.
- [155] V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Nano Lett.*, 3 (2003) 1379-1382.
- [156] Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 1096-1104.
- [157] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 1105-1136.
- [158] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 5366-5397.
- [159] S. Detriche, J. B. Nagy, Z. Mekhalif, J. Delhalle, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9 (2009) 1-11.
- [160] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon*, 46 (2008) 833-840.

- [161] M. Valcarcel, B.M. Simonet, S. Cardenas, B. Suarez, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382 (2005) 1783-1790.
- [162] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, J. Hart, *Science*, 339 (2013) 535-539.
- [163] Z. Liu, K. Chen, C. Davis, S. Sherlock, Q. Cao, X. Chen, H. Dai, *Cancer Res.*, 68 (2008) 6652-6660.
- [164] P.A. Tran, L. Zhang, T.J. Webster, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 61 (2009) 1097-1114.
- [165] E. Heister, E.W. Brunner, G.R. Dieckmann, I. Jurewicz, A.B. Dalton, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 1870-1891.
- [166] H. He, L.A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, C. Pham-Huy, *BioMed Res. Int.*, 2013 (2013) 1-12.
- [167] S. Sirivisoot, T.J. Webster, *Nanotechnology*, 19 (2008) 295101 (295112pp).
- [168] N. Narita, Y. Kobayashi, H. Nakamura, K. Maeda, A. Ishihara, T. Mizoguchi, Y. Usui, K. Aoki, M. Simizu, H. Kato, H. Ozawa, N. Udagawa, M. Endo, N. Takahashi, N. Saito, *Nano Lett.*, 9 (2009) 1406-1413.
- [169] J.L. Xu, K.A. Khor, J.J. Sui, W.N. Chen, *Mater. Sci. Eng. C*, 29 (2009) 44-49.
- [170] F. Zhang, A. Weidmann, J.B. Nebe, E. Burkel, *Mater. Sci. Eng. C*, 32 (2012) 1057-1061.
- [171] B. Zhao, H. Hu, S.K. Mandal, R.C. Haddon, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3235-3241.
- [172] A.A. White, S.M. Best, I.A. Kinloch, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4 (2007) 1-13.
- [173] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, D.J. Martin, *Carbon*, 44 (2006) 1034-1047.
- [174] C.P. Firme III, P.R. Bandaru, *Nanomed. Nanotech. Bio. Med.*, 6 (2010) 245-256.
- [175] F. Tian, D. Cui, H. Schwarz, G.G. Estrada, H. Kobayashi, *Toxicol. In Vitro*, 20 (2006) 1202-1212.
- [176] A.A. Shvedova, A.A. Kapralov, W.H. Feng, E.R. Kisin, A.R. Murray, R.R. Mercer, C.M. St. Croix, M.A. Lang, S.C. Watkins, N.V. Konduru, B.L. Allen, J. Conroy, G.P. Kotchey, B.M. Mohamed, A.D. Meade, Y. Volkov, A. Star, B. Fadeel, V.E. Kagan, *PLoS ONE*, 7 (2012) e30923.
- [177] F.H. Jones, *Surf. Sci. Rep.*, 42 (2001) 75-205.
- [178] S.V. Dorozhkin, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 1061-1095.
- [179] J. Capes, J. Gwynne, C. McCloskey, T. Furnival, D. Brook, L. Sallows, University of Cambridge, Cambridge, 2011.
- [180] S.M. Best, P.C. Marti, Mineral coatings for orthopaedic applications, in: M. Driver (Ed.) *Coatings for biomedical applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, pp. 43-74.
- [181] H. Elbriak, Faculté de Pharmacie, Université Montpellier 1, Montpellier, 2004.
- [182] H. Takadama, H.-M. Kim, T. Kokubo, T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, 55 (2001) 185-193.
- [183] T. Kokubo, *Mater. Sci. Eng. C*, 25 (2005) 97-104.
- [184] T. Kokubo, H. Takadama, *Biomaterials*, 27 (2006) 2907-2915.
- [185] M. Bohner, J. Lemaitre, *Biomaterials*, 30 (2009) 2175-2179.
- [186] J.H. Hanks, *TCA manual / Tissue Culture Association*, 1 (1975) 3-4.
- [187] T. Hanawa, K. Asami, K. Asaoka, *J. Biomed. Mater. Res.*, 40 (1998) 530-538.
- [188] S. Nataf, Université de Lyon/Hospices Civils de Lyon, Lyon.
- [189] G. Karsenty, E.F. Wagner, *Dev. Cell.*, 2 (2002) 389-406.
- [190] M. Zhagez, *Biologie du tissu osseux, Aspects biologiques & moléculaires de l'os alvéolaire.*, pp. 54-59.
- [191] T.A. Taton, *Nature*, 412 (2001) 491-492.

- [192] M. Garabédian, Physiologie du métabolisme phosphocalcique et osseux et besoins en calcium, phosphore et vitamine D chez l'enfant, in: M. Garabédian, A. Linglart, E. Mallet, A. Lienhardt (Eds.) Métabolisme phosphocalcique et osseux chez l'enfant, Médecine Sciences Publications - Lavoisier, Paris, 200, pp. 1-14.
- [193] L.G. Raisz, J. Clin. Invest., 115 (2005) 3318-3325.
- [194] S.R. Cummings, J. San Martin, M.R. McClung, E.S. Siris, R. Eastell, I.R. Reid, P. Delmas, H.B. Zoog, M. Austin, A. Wang, S. Kutilek, S. Adami, J. Zanchetta, C. Libanati, S. Siddhanti, C. Christiansen, N. Eng. J. Med., 361 (2006) 756-765.
- [195] R. Schmidt, Biologie cellulaire, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques, Presses universitaires et polytechniques romandes, Lausanne, 1999, pp. 21-58.
- [196] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, H. Hildebrand, Biomol. Eng., 19 (2002) 243-249.
- [197] T. Hefti, M. Frischherz, N.D. Spencer, H. Hall, F. Schlottig, Biomaterials, 31 (2010) 7321-7331.
- [198] M. Stiehler, M. Lind, T. Mygind, A. Baatrup, A. Dolatshahi-Pirouz, H. Li, M. Foss, F. Besenbacher, M. Kassem, C. Bunger, J. Biomed. Mater. Res. A, 86A (2008) 448-458.
- [199] D.M. Findlay, K. Welldon, G.J. Atkins, D.W. Howie, A.C.W. Zannettino, D. Boby, Biomaterials, 25 (2004) 2215-2227.
- [200] A.O. Lobo, M.A.F. Corat, E.F. Antunes, M.B.S. Palma, C. Pacheco-Soares, E.E. Garcia, E.J. Corat, Carbon, 48 (2010) 245-254.
- [201] C.E.M. Berger, H. Rathod, J.I. Gillespie, B.R. Horrocks, H.K. Datta, J. Bone Miner. Res., 16 (2001) 2092-2102.
- [202] M. Ebelmen, Ann. Chimie Phys., 16 (1846) 129-166.
- [203] T. Graham, J. Chem. Soc., 17 (1864) 318-327.
- [204] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Introduction, in: C.J. Brinker (Ed.) Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego, 1990, pp. 1-18.
- [205] L. Xu, Y. Xin, J. Wang, Electrochim. Acta, 54 (2009) 1820-1825.
- [206] N. Ozer, C.M. Lampert, J. Sol-Gel Sci. Technol., 8 (1997) 703-709.
- [207] M. Fang, C.H. Kim, B.R. Martin, T.E. Mallouk, J. Nanopart. Res., 1 (1999) 43-49.
- [208] S. Yildirim, K. Ulutas, D. Deger, E.O. Zayim, I. Turhan, Vacuum, 77 (2005) 329-335.
- [209] Y. Shin, J.Y. Kim, C. Wang, J.F. Bonnet, K.S. Weil, Surf. Sci., 603 (2009) 2290-2293.
- [210] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, J. Mol. Catal. A: Chemical, 374-375 (2013) 94-101.
- [211] M.J. Wolf, S. Roitsch, J. Mayer, A. Neimeijer, H.J.M. Bouwmeester, Thin Solid Films, 527 (2013) 354-357.
- [212] K. Schenk-Meuser, D. Velten, E. Eisenbarth, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme, Surf. Interface Anal., 33 (2002) 59-62.
- [213] Y.-S. Sun, J.-H. Chang, H.-H. Huang, Thin Solid Films, 528 (2013) 130-135.
- [214] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Film formation, in: C.J. Brinker (Ed.) Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego, 1990, pp. 787-837.
- [215] C. Arnould, C. Volcke, C. Lamarque, P.A. Thiry, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. Colloid Interf. Sci., 336 (2009) 497-503.
- [216] C. Arnould, J. Denayer, M. Planckaert, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. Colloid Interf. Sci., 341 (2009) 75-82.



- [217] C. Arnould, T.I. Koranyi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. Colloid Interf. Sci., 344 (2010) 390-394.
- [218] C. Arnould, Elaboration de revêtements organiques et inorganiques sur un substrat de titane en vue de l'apport du caractère ostéoinducteur. Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces, Université de Namur, Namur, 2011.
- [219] S. Linden, Elaboration de revêtements composites à base d'oxyde de tantale et de nanotubes de carbone sur substrat de titane en vue de leur utilisation dans le domaine biomédical. Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces, Université de Namur, Namur, 2011.
- [220] A. Maho, S. Linden, C. Arnould, S. Detriche, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. Colloid Interf. Sci., 371 (2012) 150-158.
- [221] A. Maho, S. Detriche, J. Delhalle, Z. Mekhalif, Mater. Sci. Eng. C, 33 (2013) 2686-2697.
- [222] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992.
- [223] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, Carbon, 43 (2005) 153-161.
- [224] E. Jaehne, S. Oberoi, H.-J.P. Adler, Prog. Org. Coat., 61 (2008) 211-223.
- [225] T. Sainsbury, D. Fitzmaurice, Chem. Mater., 16 (2004) 3780-3790.
- [226] R. Kannan, P.P. Aher, T. Palaniselvam, S. Kurungot, U.K. Kharul, V.K. Pillai, J. Phys. Chem. Lett., 1 (2010) 2109-2113.
- [227] A. Oki, L. Adams, V. Khabashesku, Y. Edigin, P. Biney, Z. Luo, Mater. Lett., 62 (2008) 918-922.
- [228] P. Li, H. Liu, Y. Ding, Y. Wang, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, H. Wei, C. Cai, T. Lu, J. Mater. Chem., 22 (2012) 15370-15378.
- [229] M. Lecouvey, I. Mallard, T. Bailly, R. Burgada, Y. Leroux, Tetrahedron Lett., 42 (2001) 8475-8478.
- [230] G. Lecollinet, N. Delorme, M. Edely, A. Gibaud, J.-F. Bardeau, F. Hindré, F. Boury, D. Portet, Langmuir, 25 (2009) 7828-7835.
- [231] I. Milosev, M. Metikos-Hukovic, Z. Petrovic, Mater. Sci. Eng. C, 32 (2012) 2604-2616.
- [232] H. Takadama, H.-M. Kim, T. Kokubo, T. Nakamura, Sci. Technol. Adv. Mater., 2 (2001) 389-396.
- [233] R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler, Adv. Mater., 11 (1999) 384-388.
- [234] R. Shacham, D. Mandler, D. Avnir, Chem. Eur. J., 10 (2004) 1936-1943.
- [235] R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler, J. Sol-Gel Sci. Techn., 31 (2004) 329-334.
- [236] M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, Corros. Sci., 45 (2003) 2893-2904.
- [237] R. Okner, G. Favaro, A. Radko, A.J. Dombb, D. Mandler, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 15265-15273.
- [238] A. Walcarius, D. Mandler, J.A. Cox, M. Collinson, O. Lev, J. Mater. Chem., 15 (2005) 3663-3689.
- [239] E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud, A. Walcarius, Langmuir, 22 (2006) 8366-8373.
- [240] M.M. Collinson, Acc. Chem. Res., 40 (2007) 777-783.
- [241] R. Toledano, R. Shacham, D. Avnir, D. Mandler, Chem. Mater., 20 (2008) 4276-4283.
- [242] S. Schwamborn, M. Etienne, W. Schuhmann, Electrochem. Commun., 13 (2011) 759-762.
- [243] I. Mazurenko, M. Etienne, O. Tananaiko, V. Zaitsev, A. Walcarius, Electrochim. Acta, 83 (2012) 359-366.
- [244] M.S. Tehrani, P.A. Azar, S. Mohammadiazar, J. Chromatogr. A, 1278 (2013) 1-7.

- [245] V.K. Balla, S. Banerjee, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *Acta Biomater.*, 6 (2010) 2329-2334.
- [246] M. Paunovic, M. Schlesinger, *An Overview, Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, New York, 1998, pp. 1-6.
- [247] *La galvanoplastie à travers les âges : aperçu historique*. Estoppey-Addor, Estoppey-Addor, Bienne.  
URL : [http://www.estoppey-addor.ch/index.php?fr\\_historique](http://www.estoppey-addor.ch/index.php?fr_historique) [06/09/2014].
- [248] A.P. Abbott, I. Dalrymple, F. Endres, D.R. MacFarlane, Why use Ionic Liquids for Electrodeposition?, in: F. Endres, A.P. Abbott, D.R. MacFarlane (Eds.) *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 1-13.
- [249] G.M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 789-801.
- [250] F. Lantelme, A. Barhoun, G. Li, J.P. Besse, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1249-1255.
- [251] S. Zein El Abedin, F. Endres, *ChemPhysChem*, 7 (2006) 58-61.
- [252] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 5567-5580.
- [253] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 (2006) 1475-1517.
- [254] H. Ohno, Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications, in: F. Endres, A.P. Abbott, D.R. MacFarlane (Eds.) *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008, pp. 47-82.
- [255] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 261-285.
- [256] S. Zein El Abedin, H.K. Farag, E.M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 2333-2339.
- [257] O.B. Babushkina, S. Ekres, G.E. Nauer, *J. Phys. Chem. A*, 112 (2008) 8288-8294.
- [258] C. Arnould, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) K186-K190.
- [259] N. Borisenko, A. Ispas, E. Zschippang, Q. Liu, S. Zein El Abedin, A. Bund, F. Endres, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1519-1528.
- [260] O.B. Babushkina, S. Ekres, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 867-877.
- [261] F. Endres, O. Hoff, N. Borisenko, L.H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 1724-1732.
- [262] A. Ispas, B. Adolph, A. Bund, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 1793-1803.
- [263] A. Ispas, A. Bund, *Trans. Inst. Met. Finish*, 90 (2012) 298-304.
- [264] J. Masud, M.T. Alam, Z. Awaludin, M.S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Power Sources*, 220 (2012) 399-404.
- [265] J. Fischer, S. Cowart, K. Leadbetter, *Advanced Engineered Materials Center*, University of North Dakota, Grand Forks, 2012, pp. 126.
- [266] A. Maho, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 89 (2013) 346-358.
- [267] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friederich, P. Schmuki, *J. Electroceram.*, 16 (2006) 35-39.
- [268] B.P. Lochel, H.-H. Strehlow, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 713-723.
- [269] M.H.O. Könönen, E.T. Lavonius, J.K. Kivilahti, *Dent. Mater.*, 11 (1995) 269-272.
- [270] X. Li, J. Wang, E.-h. Han, W. Ke, *Acta Biomater.*, 3 (2007) 807-815.
- [271] A. Stajer, K. Ungvari, I.K. Pelsoczi, H. Polyanka, A. Oszko, E. Mihalik, Z. Rakonczay, M. Radnai, L. Kemeny, A. Fazekas, K. Turzo, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 87 (2008) 450-458.
- [272] S. Cattarin, P. Guerriero, M. Musiani, A. Tuissi, L. Vázquez-Gómez, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) C428-C434.

- [273] B. Bozzini, A. Gianoncelli, B. Kaulich, M. Kiskinova, C. Melea, M. Prasciolu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 7968-7974.
- [274] O. Kerrec, D. Devilliers, H. Groult, P. Marcus, *Mater. Sci. Eng. B*, 55 (1998) 134-142.
- [275] M. Khanuja, H. Sharma, B.R. Mehta, S.M. Shivaprasad, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 169 (2009) 41-45.
- [276] M.C.P. Biesinger, B.P., L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C. Smart, *Surf. Interface Anal.*, 41 (2009) 324-332.
- [277] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, *Mater. Sci. Eng. B*, 47 (1997) 235-243.
- [278] K. Webb, V. Hlady, P.A. Tresco, *J. Biomed. Mater. Res.*, 41 (1998) 422-430.
- [279] J.H. Wang, *Surface preparation techniques for biomedical applications*, in: M. Driver (Ed.) *Coatings for biomedical applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, pp. 143-175.
- [280] S. Trigwell, R.D. Hayden, K.F. Nelson, G. Selvaduray, *Surf. Interface Anal.*, 26 (1998) 483-489.
- [281] C. Trépanier, M. Tabrizian, L.H. Yahia, L. Bilodeau, D.L. Piron, *J. Biomed. Mater. Res.*, 43 (1998) 433-440.
- [282] C. Trépanier, T.K. Leung, M. Tabrizian, L.H. Yahia, J.-G. Bienvenu, J.-F. Tanguay, D.L. Piron, L. Bilodeau, *J. Biomed. Mater. Res.*, 48 (1999) 165-171.
- [283] B. Thierry, M. Tabrizian, C. Trepanier, O. Savadogo, L.H. Yahia, *J. Biomed. Mater. Res.*, 51 (2000) 685-693.
- [284] S. Shabalovskaya, G. Rondelli, J. Anderegg, J.P. Xiong, M. Wu, *J. Biomed. Mater. Res. B*, 69 (2004) 223-231.
- [285] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, G. Rondelli, W. Vanderlinden, S. De Feyter, *BioMed. Mater. Eng.*, 18 (2008) 1-14.
- [286] W. Wu, X. Liu, H. Han, D. Yang, S. Lu, *J. Mater. Sci. Technol.*, 24 (2008) 926-930.
- [287] S.A. Shabalovskaya, G.C. Rondelli, A.L. Undisz, J.W. Anderegg, T.D. Burleigh, M.E. Rettenmayr, *Biomaterials*, 30 (2009) 3662-3671.
- [288] K. Fushimi, M. Stratmann, A.W. Hassel, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1290-1295.
- [289] L. Neelakantan, M. Valtiner, G. Eggeler, A.W. Hassel, *Phys. Status Solidi A*, 207 (2010) 807-811.
- [290] S.A. Shabalovskaya, J.W. Anderegg, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13 (1995) 2624-2632.
- [291] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, L. Reven, *Langmuir*, 12 (1996) 6429-6435.
- [292] C. Viorner, Y. Chevolot, D. Leonard, B.-J. Aronsson, P. Pechy, H.J. Mathieu, P. Descouts, M. Gratzel, *Langmuir*, 18 (2002) 2582-2589.
- [293] B. Adolphi, E. Jähne, G. Busch, X. Cai, *Anal. Bioanal. Chem.*, 379 (2004) 646-652.
- [294] R. Quinones, E.S. Gawalt, *Langmuir*, 23 (2007) 10123-10130.
- [295] M. Maxisch, C. Ebbert, B. Torun, N. Fink, T. de los Arcos, J. Lackmann, H.J. Maier, G. Grundmeier, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 2011-2018.
- [296] Z. Petrovic, J. Katic, M. Metikos-Hukovic, H. Dadafarin, S. Omanovic, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) F159-F165.
- [297] M. Textor, L. Ruiz, R. Hofer, A. Rossi, K. Feldman, G. Hähner, N.D. Spencer, *Langmuir*, 16 (2000) 3257-3271.
- [298] X. Marguerettaz, D. Fitzmaurice, *Langmuir*, 13 (1997) 6769-6779.
- [299] E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwartz, *Langmuir*, 17 (2001) 5736-5738.

- [300] E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, M.P. Danahy, B.M. Silverman, E.L. Hanson, K.S. Midwood, J.E. Schwarzbauer, J. Schwartz, *Langmuir*, 19 (2003) 200-204.
- [301] G. Mani, D.M. Johnson, D. Marton, V.L. Dougherty, M.D. Feldman, D. Patel, A.A. Ayon, C.M. Agrawal, *Langmuir*, 24 (2008) 6774-6784.
- [302] V. Zoulalian, S. Monge, S. Zurcher, M. Textor, J.J. Robin, S. Tosatti, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 25603-25605.
- [303] M.P. Danahy, M.J. Avaltroni, K.S. Midwood, J.E. Schwarzbauer, J. Schwartz, *Langmuir*, 20 (2004) 5333-5337.
- [304] F.J. Shannon, J.M. Cottrell, X.-H. Deng, K.N. Crowder, S.B. Doty, M.J. Avaltroni, R.F. Warren, T.M. Wright, J. Schwartz, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 86 (2008) 857-864.
- [305] N. Labjar, S. El Hajjaji, M. Lebrini, M. Serghini Idrissi, C. Jama, F. Bentiss, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2 (2011) 309-318.
- [306] S. Wang, C. Liu, F. Shan, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 22 (2009) 161-166.
- [307] J. Denayer, Auto-assemblage d'acides organophosphoniques sur le tantale en vue de son utilisation dans les implants cardiovasculaires. Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces, Université de Namur, Namur, 2007, pp. 86.
- [308] A. Maho, F. Kanoufi, C. Combellas, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 116 (2014) 78-88.
- [309] S. Tosatti, R. Michel, M. Textor, N.D. Spencer, *Langmuir*, 18 (2002) 3537-3548.
- [310] M. Metikoš-Huković, J. Katić, I. Milošev, *J. Solid State Electrochem.*, 16 (2012) 2503-2513.
- [311] A. Schulte, S. Belger, M. Etienne, W. Schuhmann, *Mater. Sci. Eng. A*, 378 (2004) 523-526.
- [312] G. Wittstock, M. Burchardt, S.E. Pust, Y. Shen, C. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 1584-1617.
- [313] A. Kiani, M.A. Apluche-Aviles, P.K. Eggers, M. Jones, J.J. Gooding, M.N. Paddon-Row, A.J. Bard, *Langmuir*, 24 (2008) 2841-2849.
- [314] N. Casillas, S.R. Snyder, W.H. Smyrl, H.S. White, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 7002-7007.
- [315] N. Casillas, S.J. Charlebois, W.H. Smyrl, H.S. White, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) L142-L145.
- [316] N. Casillas, S.J. Charlebois, W.H. Smyrl, H.S. White, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 636-642.
- [317] S.B. Basame, H.S. White, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16430-16435.
- [318] S.B. Basame, H.S. White, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 9812-9819.
- [319] S.B. Basame, H.S. White, *Langmuir*, 15 (1999) 819-825.
- [320] S.B. Basame, H.S. White, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 3166-3170.
- [321] F. Hauquier, T. Matrab, F. Kanoufi, C. Combellas, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5127-5136.
- [322] T. Matrab, F. Hauquier, C. Combellas, F. Kanoufi, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 670-682.
- [323] H. Hazimeh, S. Nunige, R. Cornut, C. Lefrou, C. Combellas, F. Kanoufi, *Anal. Chem.*, 83 (2011) 6106-6113.
- [324] C. Amatore, J.M. Savéant, D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.*, 147 (1983) 39-51.
- [325] S.E. Pust, D. Scharnweber, S. Baunack, G. Wittstock, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) C508-C514.
- [326] T. Gueshi, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 1979 (1979) 29-38.
- [327] T.J. Davies, C.E. Banks, R.G. Compton, *J. Solid State Electrochem.*, 9 (2005) 797-808.
- [328] C. Wei, A.J. Bard, M.V. Mirkin, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 16033-16042.

- [329] R. Cornut, C. Lefrou, J. Electroanal. Chem., 621 (2008) 178-184.
- [330] S. Nugues, G. Denuault, J. Electroanal. Chem., 408 (1996) 125-140.
- [331] I. Zhitomirsky, JOM-e, 52 (2000).
- [332] L. Besra, M. Liu, Prog. Mater. Sci., 52 (2007) 1-61.
- [333] A.R. Boccaccini, J. Cho, J.A. Roether, B.J.C. Thomas, E.J. Minay, M.S.P. Shaffer, Carbon, 44 (2006) 3149-3160.
- [334] R. Moreno, B. Ferrari, Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics, in: J.H. Dickerson, A.R. Boccaccini (Eds.) Electrophoretic Deposition of Nanomaterials, Springer, New York, 2012, pp. 73-128.
- [335] H.C. Hamaker, Trans. Faraday Soc., 36 (1940) 279-287.
- [336] B.J.C. Thomas, A.R. Boccaccini, M.S.P. Shaffer, J. Am. Ceram. Soc., 88 (2005) 980-982.
- [337] J. Cho, K. Konopka, K. Roźniatowski, E. García-Lecina, M.S.P. Shaffer, A.R. Boccaccini, Carbon, 47 (2009) 58-67.
- [338] A.R. Boccaccini, C. Kaya, M.S.P. Shaffer, Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes (CNTs) and CNT/Nanoparticle Composites, in: J.H. Dickerson, A.R. Boccaccini (Eds.) Electrophoretic Deposition of Nanomaterials, Springer, New York, 2012, pp. 157-179.
- [339] C. Du, N. Pan, J. Power Sources, 160 (2006) 1487-1494.
- [340] J. Bonte, Décoration de films de nanotubes de carbone avec des nanoparticules de cuivre formées par restructuration d'un électrodépôt de cuivre sous chauffage par induction. Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces, Université de Namur, Namur, 2013.
- [341] J.L. Bahr, J.M. Tour, Chem. Mater., 13 (2001) 3823-3824.
- [342] J.Y. Cai, J. Min, J. McDonnell, J.S. Church, C.D. Easton, W. Humphries, S. Lucas, A.L. Woodhead, Carbon, 50 (2012) 4655-4662.
- [343] M. Raicopol, L. Necula, M. Ionita, L. Pilan, Surf. Interface Anal., 44 (2012) 1081-1085.
- [344] K. Jiang, Electrochemical Co-deposition of Metal-Nanoparticle Composites for Microsystem Applications, in: D. Vasileska (Ed.) Cutting Edge Technology, InTech, Rijeka, Croatia, 2010, pp. 391-412.
- [345] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, Surf. Coat. Tech., 201 (2006) 371-383.
- [346] Y. Bai, M.P. Neupane, I.S. Park, M.H. Lee, T.S. Bae, F. Watari, M. Uo, Mater. Sci. Eng. C, 30 (2010) 1043-1049.
- [347] M.F. De Riccardis, D. Carbone, V. Martina, M. Re, D. Meng, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, Key Eng. Mat., 412 (2009) 87-92.
- [348] L. Reclaru, J.-M. Meyer, Biomaterials, 19 (1998) 85-92.
- [349] A. Maho, S. Detriche, G. Fonder, J. Delhalle, Z. Mekhalif, ChemElectroChem, 1 (2014) 896-902.
- [350] R.A. Guirado-Lopez, M. Sanchez, M.E. Rincon, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 57-65.
- [351] J.-C. Kim, I.-S. Hwang, S.-D. Seo, D.-W. Kim, Mater. Lett., 104 (2013) 13-16.
- [352] T. Kashiwagi, F. Du, J.F.W. Douglas, K.I., R.H. Harris Jr., J.R. Shields, Nat. Mater., 4 (2005) 928-933.
- [353] B.N. Ferdousi, M. Islam, T. Okajima, L. Mao, T. Ohsaka, Chem. Commun., 46 (2010) 1165-1167.
- [354] Z. Awaludin, M. Suzuki, J. Masud, T. Okajima, T. Ohsaka, J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 25557-25567.
- [355] Z. Awaludin, J.G.S. Moo, T. Okajima, T. Ohsaka, J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 14754-14765.

- [356] J.G.S. Moo, Z. Awaludin, T. Okajima, T. Ohsaka, J. Solid State Electrochem., 17 (2013) 3115-3123.
- [357] J. Barker, F. Gao, USA, 1998, pp. 32.
- [358] J. Jorné, C.W. Tobias, J. Appl. Electrochem., 5 (1975) 279-290.
- [359] N.-S. Chong, J.L. Anderson, M.L. Norton, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1245-1246.
- [360] C.-M. Chu, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 42 (2011) 523-526.
- [361] R. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P.H. Mutin, A. Vioux, Chem. Mater., 4 (1992) 961-963.
- [362] A. Vioux, Chem. Mater., 9 (1997) 2292-2299.
- [363] N. Eliaz, O. Ritman-Hertz, D. Aronov, E. Weinberg, Y. Shenhar, G. Rosenman, M. Weinreb, E. Ron, J. Mater. Sci.: Mater. Med., 22 (2011) 1741-1752.
- [364] A. Kar, K.S. Raja, M. Misra, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 3723-3731.
- [365] W. Chrzanowski, E.A.A. Neel, D.A. Armitage, X. Zhao, J.C. Knowles, V. Salih, J. Biomed. Mater. Res. A, 93A (2010) 1596-1608.
- [366] W. Chrzanowski, E.A.A. Neel, D.A. Armitage, K. Lee, W. Walke, J.C. Knowles, J. R. Soc. Interface, 5 (2008) 1009-1022.
- [367] A. Saigal, M. Fonte, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011) 5551-5559.
- [368] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel, A. Rousset, Acta Mater., 48 (2000) 3803-3812.
- [369] N. Metoki, L. Liu, E. Beilis, N. Eliaz, D. Mandler, Langmuir, 30 (2014) 6791-6799.
- [370] D. Budziak, E. Martendal, E. Carasek, J. Chromatogr. A, 1164 (2007) 18-24.
- [371] J. Jia, S. Liu, Y. Guo, S. Wang, X. Liu, Anal. Methods, (2014).
- [372] A. Bonavita, E. Di Bartolomeo, L. Chevallier, C. D'Ottavi, S. Licoccia, E. Traversa, J. Nanosci. Nanotechnol., 9 (2009) 4430-4436.
- [373] A. Lintanf, A. Mantoux, E. Blanquet, E. Djurado, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 5708-5714.
- [374] T. Kashiwagi, F. Du, J.F. Douglas, K.I. Winey, R.H. Harris Jr., J.R. Shields, Nat. Mater., 4 (2005) 928-933.
- [375] S. Sasmal, B. Bhuvaneshwari, N.R. Iyer, Prog. Nanotechnol. Nanomater., 2 (2013) 117-129.
- [376] Ultraviolet-Ozone Surface Treatment. ThreeBond Technical News, 1987.
- [377] V. Rudnev, D. Loveless, R. Cook, M. Black, Handbook of Induction Heating, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [378] Test d'adhérence ASTM 3359. AB Décométal.  
URL : <http://www.absurfacecoating.com/high-temp/fichiers/Test%20adherence.pdf> [06/09/2014].
- [379] S. Detriche, Chimie de surface des nanotubes de carbone, vers une meilleure dispersion et solubilisation. Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces, Université de Namur, Namur, 2010.
- [380] I. Iwasaki, N. Nakabayasi, Interaction between biomaterials and cell tissues, in: P. Vadgama (Ed.) Surfaces and interfaces for biomaterials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005, pp. 389-413.
- [381] Analyse XPS (ESCA). Biophy Research.
- [382] F. Laffineur, Elaboration de monocouches auto-assemblées d'organothiols et d'organosélénolates sur métaux actifs et d'une bicouche moléculaire sur connecteurs électriques dorés. Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie des Surfaces, Université de Namur, Namur, 2005.

- [383] R. Quinones, A. Raman, E.S. Gawalt, Thin Solid Films, 516 (2008) 8774-8781.
- [384] M. Yaseen, B.J. Cowsill, J.R. Lu, Characterisation of biomedical coatings, in: M. Driver (Ed.) Coatings for biomedical applications, Woodhead Publishing, Cambridge, 2012, pp. 176-220.
- [385] La microscopie électronique à balayage. Laboratoire MSSMat, Châtenay-Malabry.  
URL : [http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope\\_electronique\\_a\\_balayage](http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/microscope_electronique_a_balayage) [06/09/2014].
- [386] M.C. Ngueho Yemele, Développement de panneaux de particules à base d'écorce d'épinette noire et de peuplier faux-tremble. Département des sciences du bois et de la forêt, Université Laval, Québec, 2008.
- [387] Angle de contact. Biophy Research.
- [388] K.J. Stout, L. Blunt, Part II – Instruments and measurement techniques of three-dimensional surface topography, Three Dimensional Surface Topography, Penton Press, London, 2000, pp. 19-94.
- [389] F. Salvan, F. Thibaudau, Techniques de l'ingénieur, 1999, pp. 1-18.
- [390] File:Afm\_modes\_12-10.png. Refnike, Wikimedia Commons, 2005.  
URL : [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Afm\\_modes\\_12-10.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Afm_modes_12-10.png) [06/09/2014].
- [391] R.R.L. De Oliveira, D.A.C. Albuquerque, T.G.S. Cruz, F.M. Yamaji, F.L. Leite, Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications, in: V. Bellitto (Ed.) Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale, InTech, Rijeka, 2012, pp. 147-174.
- [392] Rubert Support - Roughness Parameters. Rubert + Co.  
URL : <http://www.rubert.co.uk/Ra.htm> [06/09/2014].
- [393] H.H. Girault, Equilibres électrochimiques, Electrochimie physique et analytique, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2007, pp. 55-124.
- [394] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Appareillage, Electrochimie - Des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005, pp. 129-139.
- [395] B. Grosogeat, P. Colon, La Corrosion. Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.
- [396] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Corrosion, Electrochimie - Des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005, pp. 235-259.
- [397] S.P. Albu, Department of Materials Science and Engineering, University of Erlangen, Erlangen, 2012.
- [398] P. Schmuki, J. Solid State Electrochem., 6 (2002) 145-164.
- [399] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Méthodes transitoires, Electrochimie - Des concepts aux applications, Dunod, Paris, 2005, pp. 195-215.
- [400] 11D Voltammetric methods – Chemwiki. D. Harvey, University of California, Davis.  
URL : [http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical\\_Chemistry/Analytical\\_Chemistry\\_2.0/11\\_Electrochemical\\_Methods/11D\\_Voltammetric\\_Methods](http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/11_Electrochemical_Methods/11D_Voltammetric_Methods) [06/09/2014].
- [401] H.H. Girault, Voltamétrie cyclique, Electrochimie physique et analytique, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2007, pp. 479-532.
- [402] A.J. Bard, Introduction and Principles, in: A.J. Bard, M.V. Mirkin (Eds.) Scanning Electrochemical Microscopy, Marcel Dekker, New York, 2001, pp. 1-16.

## Références

- [403] E. Fortin, Structures et propriétés d'architectures moléculaire, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2005.
- [404] N.V. Rees, R. Compton, Chem. Commun., 46 (2010) 4238-4248.